MICAL
RARY

1931 · NEUE FOLGE · BAND 129 · HEFT 10 bis 12

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im März 1931

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig
Gustav Heller: Einwirkung von Brom auf Acetaminooxybenzoesäuren und Acetaminophenole. (Nach Versuchen von Fritz Soldner) 257

Mitteilungen aus dem Chem. Institut der Universität Bonn, Anorg. Abtlg.
Heinrich Rheinboldt u. Richard Boy: Zinn(4)halide und Dioxan 268
Heinrich Rheinboldt und Richard Boy: Dioxan und Halogene 273

Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest
F. Mauthner: Die Synthese des Glucometaoxybenzaldehydes . . . 278
F. Mauthner: Die Synthese des Äthylpyrogallols 281

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Institut der Technischen Hochschule zu Berlin
K. Stephan und Th. Hammerich: Einwirkung von Ferrocyanwasserstoffsäure auf bicyclische Terpene: Eine neue Partialsynthese von Terpenbasen und -alkoholen 285

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg
R. Stollé und W. Badstübner: Über die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Benzo-6,7-dioxo-2,3-dihydro-2,3-thionaphthen in natronalkalischer Lösung 309

Mitteilung aus dem Organischen Institut der Deutschen Hochschule Prag (Prof. Dr. F. Wenzel)
Ernst Eigenberger: Über ein isomeres Isoprensulfon. 2. Mitteilung 312

H. van Erp: Zur Kenntnis der halogenierten Nitrophenole. 2. Mitteilung Darstellung von 2-Chlor-3-nitrophenol aus Phenacetin 327

Mitteilungen aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin
K. Bodendorf: Umsetzung aliphatischer Aldehyde nach Friedel-Crafts 337
K. Bodendorf: Darstellung von hochwirksamem Aluminiumchlorid 340

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

Einwirkung von Brom auf Acetaminooxybenzoesäuren und Acetaminophenole

Von **Gustav Heller**

(Nach Versuchen von **Fritz Soldner**)

(Eingegangen am 10. Dezember 1930)

Um den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Spaltbarkeit der Aminophenole kennenzulernen, sind auch die Acetaminooxybenzoesäuren auf ihr Verhalten gegen Brom untersucht worden, wobei sich zeigte, daß die Carboxylgruppe das Molekül in jedem Falle festigte. Bei den verschiedenen Isomeren wurde in keinem Falle eine Aufspaltung des Benzolringes beobachtet.

Es hatte sich gezeigt, daß o-Acetaminophenole mit Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur Aufspaltung des Ringes unter Bildung von Tetrabromdiketo-R-penten erleiden, nicht nur, wenn eine oder zwei Nitrogruppen in Molekül enthalten sind, sondern auch, wenn in 4 eine zweite Acetaminogruppe steht, so daß man vermuten konnte, daß die Polarität zwischen Hydroxyl und Acetaminogruppe in Orthostellung allein genügen würde, um die Ringspaltung herbeizuführen. Diese Ansicht ist aber nicht haltbar, wie das Verhalten des o-Acetaminophenols gegen Brom zeigte. Bei mäßiger Einwirkung erfolgt Bildung von Tribrom-2-acetaminophenol, bei stärkerer Halogenierung wird auch die Hydroxylgruppe durch Brom ersetzt und ein Halogenatom tritt in die Acetaminogruppe unter Bildung von Tetrabromacetbromaminobenzol. Bei noch energischerer Halogenierung wird auch das letzte Wasserstoffatom des Benzolkerns substituiert. Anzeichen einer Spaltung des Moleküls wurden nicht gefunden.

4-Acetaminophenol ging zuerst in 2,6-Dibrom-4-acetaminophenol über, dann bildete sich Tetrabromhydrochinon neben

Bromanil. Bei energischer Bromierung konnte auch Tetrabrom-4-acetaminophenol erhalten werden, welches durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Tetrabrom-4-aminophenol überging.

Beschreibung der Versuche

Brom und 5-Acetamino-2-oxybenzoesäure

Diese Verbindung wurde nach Grandmougin[1]) durch Reduktion der Benzolazosalicylsäure mit Natriumhydrosulfit und Acetylieren mit Essigsäureanhydrid in alkalischer Lösung dargestellt; sie krystallisierte aus Wasser in langen Nadeln von Schmp. 218° unter Zersetzung.

Die Bromierung ergab, gleichgültig ob man mit einem oder bis zu drei Mol Brom in Eisessig arbeitete und zum Schluß noch längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzte, im wesentlichen nur das Monobromderivat, welches, aus Wasser umkrystallisiert, von 240° an sich dunkel färbte und bei 247° schmolz. Die Substanz ist löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Aceton und Essigester, schwer in Benzol, gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

0,1129 g Subst.: 5,0 ccm N (22°, 767,5 mm). — 0,1719 g Subst.: 0,1182 g AgBr.

$C_9H_8O_4NBr$	Ber. N 5,11	Br 29,20
	Gef. „ 5,14	„ 29,26

Erst wenn der Überschuß an Brom noch mehr ansteigt, sind der Bromverbindung nach längerem Stehen geringe Mengen gelber Blättchen beigemengt, die sich in Wasser nicht lösen. Die aus Alkohol oder Benzol in gelbroten Tafeln vom Schmelzpunkte 294° krystallisierende Substanz erwies sich als Bromanil (Br berechnet 75,47, gefunden 75,52%).

Nitro-5-acetamino-2-oxybenzoesäure

0,5 g 5-Acetamino-2-Oxybenzoesäure wurden in 10 ccm Eisessig suspendiert und langsam mit 0,7 g 25 prozent. Salpetersäure versetzt, worauf die Substanz in Lösung ging und beim Umrühren die Nitroverbindung sich abschied. Sie ist in Benzol schwer löslich und krystallisiert aus Alkohol in kleinen Nadeln.

---

[1]) Ber. 39, 3930 (1906).

Gibt violette Eisenchloridfärbung und wird von 270° ab dunkel, ist bei 300° schwarz ohne Schmelzerscheinung.

6,525 mg Subst.: 0,664 ccm N (24°, 754 mm).

$C_9H_8O_6N_2$ Ber. N 11,67 Gef. N 11,61

Die Substanz geht erst beim Kochen unter Rückfluß mit Brom-eisessig allmählich in Lösung, wobei Bromanil in besserer Ausbeute entsteht.

3-Acetamino-4-oxybenzoesäure

Die nach Barth erhaltene Nitro-4-oxybenzoesäure wurde mit Zinn und Salzsäure reduziert, die salzsaure Aminoverbindung in Wasser gelöst und mit Essigsäureanhydrid versetzt. Der ausgeschiedene Acetylkörper wurde mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert; feine Nadeln vom Schmp. 251 bis 252° unter Zersetzung.

0,1163 g Subst.: 7,25 ccm N (21°, 757 mm).

$C_9H_9O_4N$ Ber. N 7,18 Gef. N 7,21

Brom und 3-Acetamino-4-oxybenzoesäure

Man suspendierte 1 g 3-Acetamino-4-oxybenzoesäure in der zehnfachen Menge Eisessig und gab 2 Mol Brom hinzu. Die Umsetzung erfolgte bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, ohne daß die Substanz in Lösung ging. Es wurde aus Wasser fraktioniert krystallisiert und die bei 252° schmelzenden Anteile aus 20prozent. Essigsäure umgelöst. Schmelzpunkt 254° unter Zersetzung. Dieses Monobromderivat wird in Alkohol mit Eisenchlorid braun gefärbt.

0,145 mg Subst.: 6,6 ccm N (22°, 747 mm). — 0,1339 g Subst.: 0,092 g AgBr.

$C_9H_8O_4NBr$	Ber. N 5,11	Br 29,28
	Gef. „ 5,18	„ 29,24

Dibrom-3-acetamino-4-oxybenzoesäure. Wird die Bromierung unter Anwendung von 5 Mol Brom wiederholt (es wurde ein enges Gefäß gewählt, so daß eine hohe Flüssigkeitssäule vorhanden war), so geht die Substanz allmählich fast völlig in Lösung. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Produkt wurde aus Essigsäure fraktioniert, wobei ein Dibromderivat vom Schmp. 219° erhalten wurde. Die Lösungsverhältnisse sind

der Monobromverbindung ähnlich, gibt keine Eisenchloridreaktion.

5,257 mg Subst.: 0,18 ccm N (21°, 747 mm). — 0,1163 g Subst.: 0,1236 g AgBr.

$C_9H_7O_4NBr_2$	Ber.	N 3,97	Br 45,13
	Gef.	„ 3,91	„ 45,23

Tribrom-3-acetamino-4-oxybenzoesäure. Als der Versuch in einem flachen Kolben wiederholt wurde, so daß die Temperatur etwas höher war, schied sich nach längerem Stehen das Tribromderivat aus, welches aus 50 prozent. Essigsäure krystallisierte und schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 230° unter Zersetzung bildete. Keine Eisenchloridreaktion.

5,895 mg Subst.: 5,355 mg CO_2, 0,860 mg H_2O. — 0,126 g Subst.: 3,5 ccm N (20°, 755 mm). — 0,090 g Subst.: 0,119 gAgBr.

$C_9H_6O_4NBr_3$	Ber.	C 25,0	H 1,39	N 3,24	Br 55,56
	Gef.	„ 24,77	„ 1,63	„ 3,22	„ 55,71

Eine Aufspaltung des Benzolkerns wird demnach durch die Carboxylgruppe verhindert.

Tribrom-2-bromaminophenol (?)

Wird der vorige Versuch in der Weise wiederholt, daß man nach erfolgter Lösung noch einige Stunden weiter erhitzte, so krystallisierte in der Kälte allmählich eine bräunliche Substanz. Aus 50 prozent. Essigsäure wurden gelbbraune Nadeln erhalten, welche beim Erhitzen sich gegen 190° dunkel färbten und erst oberhalb 305° schmolzen. Die alkoholische Lösung gibt violette Eisenchloridreaktion. Die Sodalösung färbt sich beim Erhitzen gelb und beim Erwärmen mit freiem Alkali findet Bildung von amorpher Substanz statt.

0,1221 g Subst.: 3,65 ccm N (22°, 749 mm). — 0,1153 g Subst.: 0,2025 g AgBr.

$C_6H_3ONBr_4$	Ber.	N 3,29	Br 75,29
	Gef.	„ 3,41	„ 74,74

2,5,6-Trinitro-3-acetamino-4-oxybenzoesäure

Eine Einwirkung erfolgt erst mit starker Salpetersäure, wobei sofort die Trinitroverbindung gebildet wird.

2 g 3-Acetamino-4-oxybenzoesäure wurden in 40 ccm Eisessig suspendiert und unter Wasserkühlung 13 ccm Salpeter-

säure (1,52) tropfenweise zugesetzt. Die Substanz geht in Lösung, worauf sich die Nitroverbindung ausscheidet. Aus dem Filtrat fällt auf Wasserzusatz eine weitere Menge. Sie löst sich in heißem Eisessig, Alkohol und krystallisiert aus heißem Wasser in langen gelben Nadeln vom Schmp. 204°. Gibt in Alkohol dunkelrote Eisenchloridreaktion.

4,85 mg Subst.: 0,727 ccm N (24°, 753 mm).

$C_9H_6O_{10}N_4$ Ber. N 16,97 Gef. N 17,07

Pentabromacetanilid

1,5 g Trinitroverbindung wurden mit 5 Mol Brom-eisessig versetzt, wobei auf dem Wasserbade nach einigen Minuten Lösung unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung erfolgte. Man erwärmte noch längere Zeit; beim Stehen über Nacht schieden sich braune Nadeln ab. Die Verbindung löst sich in Alkohol, heißem Benzol und krystallisiert aus Eisessig mit Tierkohle in farblosen Nadeln vom Schmp. 222°.

6,833 mg Subst.: 0,155 ccm N (24°, 751 mm).

$C_8H_4ONBr_5$ Ber. N 2,64 Gef. N 2,58

Wird die Substanz 2 Stunden in Eisessig mit Bromwasserstoff gekocht, so scheidet sich nach dem Abstumpfen mit Soda das bekannte Pentabromanilin vom Schmp. 226° ab und dieses kann durch $^1/_2$ stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindung zurückverwandelt werden.

4-Acetamino-3-oxybenzoesäure

p-Nitro-m-oxybenzoesäure[1]) wurde mit Zinn und Salzsäure reduziert und das isolierte salzsaure Salz durch Versetzen der wäßrigen Lösung mit Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindung übergeführt, die sich nach kurzer Zeit abschied. Aus Alkohol wurden farblose Nadeln vom Schmp. 250—251° erhalten.

0,1376 g Subst.: 8,6 ccm N (20°, 756 mm).

$C_9H_9O_4N$ Ber. N 7,18 Gef. N 7,24

Brom-4-acetamino-3-oxybenzoesäure

Die Acetaminobenzoesäure wurde in der 10fachen Menge Eisessig mit 2 Mol Brom mehrere Stunden auf dem Wasserbade

[1]) Ber. 20, 406 (1987); Ann. Chem. 311, 43 (1900).

erhitzt, wobei keine Lösung erfolgte. Durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser erhielt man das Bromderivat in Nadeln vom Schmp. 255° unter Zersetzung nach vorheriger Dunkelfärbung. Die alkoholische Lösung gibt blaue Eisenchloridreaktion.

0,115 g Subst.: 5,15 ccm N (19°, 753 mm). — 0,0904 g Subst.: 0,062 g AgBr.

$C_9H_8O_4NBr$	Ber.	N 5,11	Br 29,20
	Gef.	„ 5,19	„ 29,19

Wurde derselbe Ansatz unter Verwendung von 5 Mol Brom wiederholt, so erfolgte Lösung und man erhielt schließlich eine bräunliche Substanz, welche mit dem oben erhaltenen Tribrom-2-bromaminophenol identisch zu sein scheint, aus Essigsäure krystallisiert werden konnte und die angeführten Eigenschaften zeigte.

Ber. N 3,29 Br 75,29 Gef. N 3,37 Br 74,56

3-Acetamino-2-oxybenzoesäure

Aus Salicylsäure wird durch Nitrieren in Eisessig ein Gemisch von 3-Nitro- und 5-Nitrosalicylsäure erhalten.[1]) Die leichter lösliche 3-Nitroverbindung läßt sich außer auf dem Umwege über das Bariumsalz auch durch fraktioniertes Eindampfen und Krystallisation aus wenig Wasser mit dem angegebenen Schmp. 125° erhalten. Die nach Zahr[2]) reduzierte Verbindung, deren salzsaures Salz beim Acetylieren in der Hitze die Äthenylverbindung liefert, gibt beim Behandeln der wäßrigen Lösung mit Essigsäureanhydrid die einheitliche Acetylverbindung, welche nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig farblose Nadeln bildet, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen; zeigt tiefblaue Eisenchloridreaktion.

Ber. C 55,38 H 4,62 N 7,18 Gef. C 55,31 H 4,73 N 7,29

Durch Bromieren mit 2 Mol Brom-eisessig auf dem Wasserbade wurde eine Monobromverbindung von Schmp. 255° erhalten, welche indigoblaue Eisenchloridreaktion zeigt.

Ber. N 5,11 Br 29,2 Gef. N 5,09 Br 29,3

---

[1]) Hübner Ann. **195**, 6 (1879).
[2]) Dies. Journ. **61**, 538 (1900).

Mit 5 Mol Brom entstand die Tribromverbindung vom Schmp. 259°.

Ber. N 3,24 Br 55,56 Gef. N 3,50 Br 55,78

Brom-6-acetamino-3-oxybenzoesäure.

Die nach Friedländer[1]) dargestellte 6-Acetamino-4-oxybenzoesäure wird in 10 Teilen Eisessig durch 2 Mol Brom bei siebenstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ohne äußere Veränderung halogeniert. Durch Fraktionieren aus Wasser erhält man die Substanz in farblosen Nadeln vom Schmp. 267°.

Ber. N 5,11 Br 29,2 Gef. N 5,13 Br 29,00

Wird die Einwirkung mit 5 Mol Brom-eisessig wiederholt, so erfolgt nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade Lösung und dann Abscheidung. Die Substanz läßt sich aus Eisessig krystallisieren, wird von 200° ab dunkel und verkohlt; sie zeigt ähnliche Eigenschaften, wie das beschriebene Tribrom-2-bromaminophenol und scheint ein Derivat des p-Aminophenols zu sein.

0,1154 g Subst.: 3,4 ccm N (18°, 752 mm). — 0,1328 g Subst.: 0,2328 g AgBr.

$C_6H_3ONBr_4$	Ber. N 3,29	Br 3,42
	Gef. „ 75,29	„ 74,60

5-Acetamino-2,4-dioxybenzoesäure

Zur Nitrierung von 20 g 2,4-Dioxybenzoesäure nach v. Hemmelmayr[2]) ist es vorteilhafter, die Salpetersäure in kleinen Mengen zuzugeben. Ist die Reaktion vollendet, so verdünnt man mit Wasser, saugt ab und fraktioniert aus heißem Wasser, wodurch man gelbliche Blättchen oder fast farblose Nadeln vom Schmp. 213—215° erhält. Die Reduktion kann mit Zinn und Salzsäure oder auch mit Zinkstaub erfolgen; in beiden Fällen erhält man Doppelsalze, deren wäßrige Lösung beim Schütteln mit Essigsäureanhydrid die Acetylverbindung abscheidet, welche aus heißem Wasser in schwach bräunlichen Nadeln krystallisiert und bei 220° unter Zersetzung schmilzt, wobei ein blaues Sublimat entsteht. Die Verbindung gibt in

[1]) Ber. 49, 964 (1916).
[2]) Monatshefte 25, 28 (1904).

alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelblaue, undurchsichtige Färbung.

0,109 g Subst.: 6,3 ccm N (22°, 754 mm).

$C_9H_9O_5N$ Ber. N 6,64 Gef. N 6,64

Brom-5-Acetamino-2,4-Dioxybenzoesäure

1 g Acetaminoresorzylsäure in 15 Teilen Eisessig, mit 2 Mol Brom versetzt, beginnt bei gewöhnlicher Temperatur zu reagieren. Die zusammenbackende Masse wurde verrieben und noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser mit Tierkohle erhält man farblose Nadelbüschel, die nach vorheriger Veränderung sich gegen 260° unter Aufschäumen zersetzen. Gibt undurchsichtige tiefblaue Eisenchloridreaktion.

0,1336 g Subst.: 5,75 ccm N (24°, 754 mm). — 0,1283 g Subst.: 0,0831 g AgBr.

$C_9H_8O_5NBr$	Ber.	N 4,83	Br 27,56
	Gef.	„ 4,90	„ 27,56

Durch Einwirkung von überflüssigem Brom in Eisessig auf dem Wasserbad entstand ein Gemisch mehrerer Substanzen, die sich nicht trennen ließen.

Tetrabromacetanthranilsäure

Durch Einwirkung von Brom auf Acetanthranilsäure wurde außer dem bekannten 5-Brom- und dem 3,5-Dibromderivat, sowie 3,5-Dibromanthranilsäure Tetrabrom-2-acetamino-benzoesäure in folgender Art erhalten.

1 g Acetanthranilsäure wurde mit 5 Teilen Eisessig und 5 Mol Brom am Rückfluß erhitzt, bis die anfänglich starke Bromwasserstoffentwicklung nachgelassen hatte, und das in der Kälte Abgeschiedene aus 50 prozent. Essigsäure in 5 Fraktionen krystallisiert. Die beiden letzten Anteile vom Schmp. 225—227° geben bei weiterem Krystallisieren eine Substanz vom Schmelzpunkte 228° (Dunkelfärbung von 200° ab).

7,60 mg Subst.: 6,02 mg CO_2, 1,09 mg H_2O. — 7,132 mg Subst.: 0,182 ccm N (18°, 763 mm). — 0,1187 g AgBr Subst.: 0,1803 g AgBr.

$C_9H_5O_3NBr_4$	Ber.	C 21,82	H 1,01	N 2,83	Br 64,65
	Gef.	„ 21,60	„ 1,61	„ 3,01	„ 64,64

Wurde der Ansatz in der Weise wiederholt, daß nach Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung unverdünntes Brom noch einige Male zugegeben wurde, so war die Reaktion nach etwa 20 stündigem Kochen beendet. Nach Abdampfen des Broms schied sich auf Wasserzusatz ein Öl ab, welches nach Zugabe von wenig Alkohol krystallinisch wurde. Man löst geringe Mengen Säuren mit Alkali heraus, krystallisiert aus Eisessig oder Alkohol und erhält farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 222°, welche sich mit dem oben erhaltenen Pentabromacetanilid identisch erwiesen.

Ber. N 2,64 Br 75,47 Gef. N 2,83 Br 75,33

Die Ausbeute an dieser Substanz ist gering. Die Hauptmenge des Ausgangsmaterials scheint tiefgreifend verändert zu sein.

Brom und 4-Acetaminophenol

Salzsaures p-Aminophenol wird durch Brom-eisessig in Bromanil übergeführt. 1 g p-Acetaminophenol wurde mit 5 Mol Brom-eisessig versetzt, wobei unter Erwärmung und bei gelindem Nacherhitzen alles in Lösung ging. Die beim Stehen ausgeschiedenen Krystalle erhält man aus Wasser mit Tierkohle in farblosen Nadeln vom Schmp. 188°. Es ist 2,6-Dibrom-4-acetaminophenol.

5,625 mg Subst.: 0,221 ccm N (20°, 748 mm).

$C_8H_7O_2NBr_2$ Ber. N 4,53 Gef. N 4,51

Das Filtrat der Bromierung wurde auf dem Wasserbade weiter erhitzt, wobei nach mehreren Stunden schon in der Hitze Krystallisation erfolgte. Sie ließ sich durch Alkohol in zwei Substanzen zerlegen. Der in Alkohol leichter lösliche Teil krystallisiert daraus in schwach bräunlichen Nadeln vom Schmp. 249° unter Zersetzung. Sie zeigen die Eigenschaften des Tetrabromhydrochinons und gehen durch Erwärmen mit Eisenchlorid in Bromanil über.

Ber. C 16,92 H 0,47 Gef. C 16,79 H 0,65

Der in Alkohol schwerer lösliche Teil ist Bromanil.

Tetrabrom-4-acetaminophenol

Als der gleiche Ansatz mit doppelten Mengen Halogen sofort 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde, erfolgte

über Nacht Krystallisation (Filtrat C), die aus Eisessig fraktioniert wurde. Die bei 240° und höher schmelzenden Anteile ergeben bei weiterem Krystallisieren eine Verbindung, die bei 240° dunkler wurde und bei 246—247° schmolz; es ist Tetrabrom-4-acetaminophenol.

6,488 mg Subst.: 0,171 ccm N (20°, 746 mm). — 0,997 g Subst.: 0,1607 g AgBr.

$C_8H_5O_2NBr_4$	Ber.	N 3,0	Br 68,5
	Gef.	„ 3,02	„ 68,59

Aus dem Filtrate C ließ sich Tetrabrom-hydrochinon erhalten.

Tetrabrom-4-aminophenol

Die Acetylverbindung wird durch Erhitzen mit Alkali auf dem Wasserbad nicht gespalten, durch Kochen mit Eisessig und Bromwasserstoff wird sie in Tetrabromhydrochinon übergeführt. Die Ablösung der Acylgruppe erfolgt, wenn man in konz. Schwefelsäure 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt Beim Stehenlassen und vorsichtigen Verdünnen mit Wasser scheidet sich das freie Tetrabrom-4-aminophenol aus und krystallisiert aus Eisessig in langen Nadeln vom Schmp. 215° unter Zersetzung (ab 210° dunkler werdend).

6,005 mg Subst.: 3,77 mg CO_2, 0,49 mg H_2O. — 7,482 mg Subst.: 0,212 mg (19°, 752 mm).

$C_6H_3ONBr_4$	Ber.	C 16,94	H 0,71	N 3,29
	Gef.	„ 17,12	„ 0,91	„ 3,28

Tribrom-2-acetaminophenol

Brom-eisessig verändert o-Aminophenol auch bei vorsichtiger Einwirkung in unübersichtlicher Weise.

Als 0,5 g 2-Acetaminophenol, dargestellt durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Lösung von o-Aminophenol in heißem Wasser, mit 5 Mol Brom = 5,3 ccm Brom-eisessig langsam zusammengebracht wurde, erfolgte Erwärmung und Lösung. Nach einigen Stunden schieden sich Krystalle aus. Die Substanz ist leicht löslich und krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmp. 163° unter Zersetzung.

6,21 mg Subst.: 0,203 ccm N (20°, 748 mm). — 0,1512 g Subst.: 0,2203 g AgBr.

$C_8H_6O_2NBr_3$	Ber.	N 3,61	Br 61,86
	Gef.	„ 3,75	„ 62,0

Tetrabrom-acetbromaminobenzol

1 g 2-Acetaminophenol wurden mit 5 Mol Brom-eisessig sofort eine halbe Stunde gekocht, wobei sich nach 2 Minuten Substanz abzuscheiden begann. Sie wurde abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. Aus demselben Lösungsmittel erhält man nach mehrmaligem Umkrystallisieren farblose Nadeln vom Schmp. 185° (ab 180° sintern unter Zersetzung).

7,62 mg Subst.: 0,169 ccm N (21°, 747 mm). — 0,1108 g Subst.: 0,196 g AgBr.

$C_8H_4ONBr_5$	Ber.	N 2,64	Br 75,47
	Gef.	„ 2,57	„ 75,28

Beim Verrühren mit Natronlauge erfolgt größtenteils Lösung, aber dann sofort Abscheidung amorpher Flocken; in der angesäuerten Flüssigkeit läßt sich Brom nachweisen. Auch durch Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub wurde nichts Krystallisierendes erhalten.

Pentabromacetbromaminobenzol

1 g Tetrabromacetbromaminobenzol wurde in 5 ccm Eisessig mit 5 Mol Brom 4 Stunden unter Rückfluß gekocht, dann auf dem Wasserbade das überschüssige Halogen verdampft. Nach dem Abkühlen schieden sich Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 207—208° schmelzen. Unlöslich in Alkali, Ausbeute gering.

7,895 mg Subst.: 0,153 ccm (21°, 757 mm). — 0,111 mg Subst.: 0,2054 g AgBr.

$C_8H_3ONBr_6$	Ber.	N 2,3	Br 78,82
	Gef.	N 2,26	„ 78,75

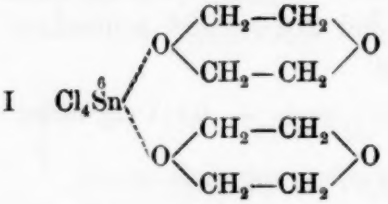
Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Bonn, Anorg. Abtlg.

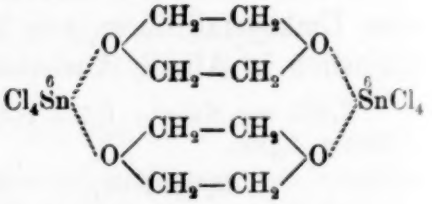
Zinn(4)halide und Dioxan

Von **Heinrich Rheinboldt** und **Richard Boy**

(Eingegangen am 29. Dezember 1930)

Durch ein umfangreiches Tatsachenmaterial ist belegt, daß Zinn als Zentralatom in den Additionsverbindungen des Zinn(4)chlorids mit sauerstoffhaltigen organischen Molekülen stets 6-zählig auftritt.[1]) Da Dioxan zwei gleichartige Additionszentren besitzt, erschien es von Interesse, ob von diesen beide wirksam sind (II), oder ob nur eines zur Addition befähigt ist. Es zeigte sich, daß letztere Annahme zutrifft; die Molekülverbindung von Zinn(4)chlorid mit Dioxan ist nach dem Molekularverhältnis 1:2 zusammengesetzt, entsprechend der Formulierung I. Die dritte Möglichkeit, daß Dioxan als 2-zähliger Ligand zwei Koordinationsstellen desselben Zentralatoms besetzt, erschien von vornherein unwahrscheinlich.

I 

II 

Die Verbindung ist erhältlich aus den Komponenten, wie auch durch Verdrängung anderer Moleküle, wie Äther, Benzaldehyd, Acetophenon, Benzalaceton, aus ihren Verbindungen mit Zinn(4)chlorid.

Wie P. Pfeiffer[2]) gezeigt hat, nimmt die Additionsfähigkeit der Zinn(4)halide vom Chlorid über das Bromid zum Jodid stark ab, so daß z. B. Äther, der sich mit Zinn(4)chlorid leicht

---

[1]) P. Pfeiffer, Ann. Chem. **376**, 285 (1910); **383**, 92 (1911); **412**, 275, 306 (1917).

[2]) P. Pfeiffer u. O. Halperin, Zs. anorg. Chem. **87**, 335 (1914); Chem. Zentralbl. **1914**, II, 523.

zu der Molekülverbindung $SnCl_4.2(C_2H_5.O.C_2H_5)$ vereinigt, mit Zinn(4)bromid und -jodid keine isolierbaren Additionsverbindungen bildet. Während Zinn(4)bromid sich immerhin mit einigen sauerstoffhaltigen organischen Molekülen zu krystallisierten Additionsverbindungen vereinigen läßt, ist dies bei Zinn(4)jodid nach den bisherigen Kenntnissen nicht möglich. Im Gegensatz hierzu sind die der Molekülverbindung von Dioxan mit Zinn(4)-chlorid entsprechenden Additionsverbindungen des Dioxans an Zinn(4)bromid und Zinn(4)jodid isolierbar, letztere allerdings nur unter bestimmten Versuchsbedingungen. $SnJ_4.2$ Dioxan ist im Gegensatz zu den beiden anderen Molekülverbindungen wenig beständig, was sich auch darin ausprägt, daß sie allein in Schwefelkohlenstoff löslich ist.

Beschreibung der Versuche

Das zu den Versuchen verwendete Dioxan-1,4 wurde durch fraktionierte Destillation aus Handelsdioxan der J. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft gewonnen.[1]) Es besaß den Siedepunkt 101,0—101,5° und den Schmp. +11°.

1. Zinn(4)chlorid und Dioxan, $SnCl_4.2(C_4H_8O_2)$

Gibt man zu überschüssigem Dioxan Zinn(4)chlorid, so scheidet sich sofort unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ein weißes Produkt aus. Zur Reindarstellung der Verbindung wurden unter Kühlung mit Eiswasser zu 10 ccm Dioxan tropfenweise aus einer Bürette[2]) 2 ccm Zinn(4)chlorid zugegeben. Die ausgefallene Additionsverbindung wurde unter Abschluß von Feuchtigkeit von der Mutterlauge getrennt und dreimal aus wenig Dioxan umkrystallisiert. Hierbei erhält man farblose Krystalle von bis zu 1 cm Länge. Zur Analyse wurden die Krystalle fein gepulvert und etwa 3 Stunden im Exsiccator über Phosphorpentoxyd unter schwach vermindertem Druck belassen.

---

[1]) Vgl. L. Anschütz u. W. Broeker, Ber. **59**, 2844 (1926); Chem. Zentralbl. **1927**, I, 559; W. Herz u. E. Lorentz, Zs. physik. Chem., Abt. A **140**, 406 (1929); Chem. Zentralbl. **1929**, I, 2057.

[2]) Nach W. Hieber, Ann. Chem. **439**, 116 (1924), in etwas abgeänderter Form; vgl. E. Motzkus, Diss. Bonn 1929, S. 30.

a) 0,3680 g Subst.: 0,1256 g SnO_2. — 0,2506 g Subst.: 0,3252 g AgCl.
b) 0,3470 g Subst.: 0,1192 g SnO_2. — 0,2676 g Subst.: 0,3480 g AgCl.

Die beiden Analysen beziehen sich auf zwei Präparate getrennter Darstellung.

$SnCl_4.2(C_4H_8O_2)$	Ber. Sn 27,18		Cl 32,48
$C_8H_{16}O_4Cl_4Sn$ (436,66)	Gef. „	26,88, 27,06	„ 32,10, 32,17
Sn : Cl Ber. 1 : 4	Gef.	1 : 3,998	1 : 3,98.

Die Verbindung löst sich in kaltem Wasser leicht klar auf, in Schwefelkohlenstoff ist sie unlöslich.

Darstellung durch Verdrängung des Äthers aus der Verbindung $SnCl_4.2(C_4H_{10}O)$. Die Additionsverbindung von Äther an Zinn(4)chlorid[1]) wurde unter gelindem Erwärmen in wenig Dioxan gelöst; die nach einigen Tagen entstandenen, gut ausgebildeten Krystalle wurden viermal aus Dioxan umkrystallisiert.

0,2020 g Subst.: 0,0690 g SnO_2, 0,2638 g AgCl.
Gef. Sn 26,91 Cl 32,30 Sn : Cl = 1 : 4,02

Verdrängung von Benzaldehyd aus der Verbindung $SnCl_4.2(C_6H_5.CHO)$ durch Dioxan. Die Additionsverbindung von Benzaldehyd an Zinn(4)chlorid[2]) wurde in überschüssigem Dioxan gelöst und die Lösung unter vermindertem Druck eingeengt, bis eine Krystallisation einsetzte. Die Krystalle wurden zweimal aus Dioxan umkrystallisiert.

0,2008 g Subst.: 0,0688 g SnO_2, 0,2630 g AgCl.
Gef. Sn 26,99 Cl 32,40 Sn : Cl = 1 : 4,02

Verdrängung von Acetophenon aus der Verbindung $SnCl_4.2(C_6H_5.CO.CH_3)$. Löst man 2 g der Additionsverbindung von Acetophenon an Zinn(4)chlorid[3]) unter gelindem Erwärmen in 5 g Dioxan auf, so bleibt die Lösung nach Abkühlen auf Raumtemperatur zunächst klar. Erst nach einigen Tagen haben sich Krystalle von 2—3 mm Größe gebildet, die zur Analyse dreimal aus wenig Dioxan umkrystallisiert wurden.

0,1250 g Subst.: 0,0425 g SnO_2. — 0,1940 g Subst.: 0,2528 g AgCl.
Gef. Sn 26,78 Cl 32,23 Sn : Cl = 1 : 4,03

---

[1]) P. Pfeiffer u. O. Halperin, Z. a. Ch. **87**, 343 (1914); W. Coldridge, Chem. Zentralbl. **1890**, I, 953.
[2]) P. Pfeiffer u. V. Schwarzkopf, Ann. Chem. **376**, 296 (1910)
[3]) P. Pfeiffer u. V. Schwarzkopf, Ann. Chem. **376**, 302 (1910).

Verdrängung von Benzalaceton aus der Verbindung $SnCl_4.2(C_6H_5.CH=CH.CO.CH_3)$ durch Dioxan. Die Additionsverbindung von Benzalaceton an Zinn(4)chlorid[1]) wurde unter gelindem Erwärmen in wenig Dioxan gelöst. Nach einigen Tagen hatten sich Krystalle gebildet, die noch erheblich von Benzalaceton durchsetzt waren. Erst nach sechsmaligem Umkrystallisieren aus Dioxan wurden reine Krystalle der Dioxanverbindung erhalten.

0,2304 g Subst.: 0,0786 g SnO_2, 0,3004 g AgCl.

Gef. Sn 26,87 Cl 32,25 Sn:Cl = 1:4,02

2. Zinn(4)bromid und Dioxan, $SnBr_4.2(C_4H_8O_2)$

4 g Zinn(4)bromid wurden mit 20 ccm Dioxan zum Sieden erwärmt, wobei sofort ein voluminöser Krystallbrei entsteht. Die kleinen farblosen Krystalle wurden unter Feuchtigkeitsabschluß von der Mutterlauge getrennt und aus Dioxan umkrystallisiert.

0,3176 g Subst.: 0,0784 g SnO_2. — 0,2190 g Subst.: 0,2676 g AgBr.

$SnBr_4.2(C_4H_8O_2)$	Ber. Sn 19,32	Br 52,02
$C_8H_{16}O_4Br_4Sn$ (614,49)	Gef. „ 19,44	„ 52,00
Sn:Br	Ber. 1:4	Gef. 1:3,97

Die Verbindung löst sich leicht klar in Wasser, sie ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

3. Zinn(4)jodid und Dioxan, $SnJ_4.2(C_4H_8O_2)$

Löst man Zinn(4)jodid in heißem überschüssigem Dioxan auf, so krystallisiert beim Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur unverändertes Zinn(4)jodid wieder aus:

0,3924 g Subst.: 0,0952 g SnO_2.

SnJ_4 (626,42) Ber. Sn 18,95 Gef. Sn 19,11

Mitunter beobachtet man jedoch nach dem Abkühlen konz. Lösungen von Zinn(4)jodid in Dioxan — namentlich unterhalb Raumtemperatur — neben dem leuchtend roten Zinn(4)jodid dunkler gefärbte, violett schimmernde Kryställchen.

Zur Darstellung der Additionsverbindung löst man 1 g Zinn(4)jodid in etwa 10 ccm Dioxan in der Wärme auf und

---

[1]) P. Pfeiffer u. V. Schwarzkopf, Ann. Chem. 376, 303 (1910).

bringt die Lösung in einem Kältegemisch zum Erstarren. Die erstarrte Masse enthält die Additionsverbindung in festem Dioxan. Läßt man vorsichtig auftauen, so bleibt die Verbindung zurück. Man trennt sie schnell von der Mutterlauge, preßt die kleinen dunkelvioletten Krystalle auf Ton ab und bringt sie kurze Zeit in einen Exsiccator über Phosphorpentoxyd.

a) 0,2350 g Subst.: 0,0456 g SnO_2. — 0,2154 g Subst.: 0,2508 g AgJ.
b) 0,1726 g Subst.: 0,0324 g SnO_2. — 0,2132 g Subst.: 0,2486 g AgJ.

Die beiden Analysen beziehen sich auf zwei Präparate gesonderter Darstellung.

$SnJ_4.2(C_4H_8O_2)$	Ber. Sn 14,79		J 63,26
$C_8H_{16}O_4J_4Sn$ (802,54)	Gef. „	15,28, 14,79	„ 62,94, 63,03
Sn:J Ber. 1:4	Gef.	1:3,85	1:3,985

Die Verbindung ist ziemlich unbeständig; beim Liegen beobachtet man bereits nach einer Viertelstunde das Auftreten gelber Pünktchen, nach Verlauf von 2—3 Stunden sind einzelne Krystalle vollkommen gelborange geworden. Die Verbindung ist löslich in Wasser und in Schwefelkohlenstoff.

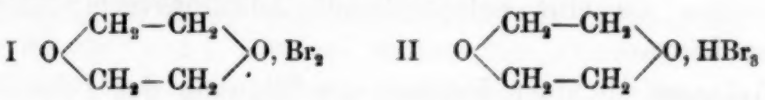
Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Bonn, Anorg. Abtlg.

Dioxan und Halogene

Von **Heinrich Rheinboldt** und **Richard Boy**

(Eingegangen am 6. Januar 1931)

A. Wurtz[1]) beschrieb im Jahre 1863 eine Verbindung, die er durch Einwirkung von Brom auf flüssiges Äthylenoxyd erhalten hatte. Nach seinen ausführlichen Angaben handelt es sich um eine Additionsverbindung von 1 Mol. Brom an 1 Mol. Diäthylendioxyd (I). Kehrmann und Falke[2]), die die Verbindung auf demselben Wege dargestellt haben, sprechen sie dagegen als Oxoniumsalz (II) an und bestreiten die Existenz der von Wurtz angegebenen Additionsverbindung.



Zur Kritik dieser differierenden Auffassungen ist folgendes zu bemerken: Wurtz hat eine Vollanalyse der Verbindung mitgeteilt, die für die Formulierung als Bromadditionsverbindung (I) spricht und mit der Formel eines Oxoniumperbromids (II) nicht vereinbar ist:

	Ber. für I	Ber. für II	Gef. Wurtz[3])		Gef. Kehrmann[3])	
C	19,36	14,59	19,81	18,70	—	—
H	3,25	2,76	3,56	3,50	—	—
Br (grav.)	64,48	72,91	65,25	—	75,25	70,92
Br (titr.)	64,48	48,61	—	—	46,42	38,98

Atomverh. C:H:Br, nach Wurtz 1,97:4,29:1; ber. 2:4:1.

---

[1]) A. Wurtz, Ann. chim. phys. [3] **69**, 321 (1863); J. **1863**, 486.

[2]) F. Kehrmann u. E. Falke, Helv. chim. acta **7**, 992 (1924); Chem. Zentralbl. **1925**, I, 496. Vgl. auch F. Kehrmann, „Oxonium-Verbindungen“ in Houben, „Methoden der organischen Chemie“ III, 325 (1923).

[3]) Berechnet nach den Analysendaten der Verff. mit den neuesten Atomgewichten.

Ist die Verbindung, entsprechend der Auffassung Kehrmanns, ein Oxoniumperbromid, so muß dies analytisch darin zum Ausdruck kommen, daß sich auf titrimetrischem Wege nur Zweidrittel des Gesamtbromgehaltes erfassen lassen. Kehrmann hat diese Differenz zwischen gravimetrisch und titrimetrisch bestimmbarem Brom festgestellt; seine Analysenwerte stimmen, wenn auch nur annähernd, auf die Formel des Oxoniumsalzes II. Die Folgerung Kehrmanns, daß demgemäß die von Wurtz beschriebene Verbindung als Oxoniumsalz zu formulieren sei, erscheint aber nach den von Wurtz gegebenen analytischen Belegen nicht gerechtfertigt. Es erweckt vielmehr den Anschein, als lägen zwei verschiedene Verbindungen vor.

In einer in diesem Zusammenhang unbeachtet gebliebenen „Untersuchung über die Konstitution des Dioxyäthylens" haben ferner Paternò und Spallino[1]) versucht, durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol das Molekulargewicht der nach Wurtz dargestellten Verbindung zu ermitteln und Werte erhalten, die etwa für die Formel der Additionsverbindung sprechen. Auch beschreiben sie eine entsprechende Additionsverbindung von Jod an Dioxan.

Gelegentlich einer Prüfung der Eignung des Dioxans als Reaktionsmedium für Umsetzungen anorganischer Stoffe stießen wir auf das Reaktionsprodukt von Jod mit Dioxan, eine relativ stabile Verbindung, die sich einwandfrei als Additionsverbindung von 1 Mol. Jod an 1 Mol. Dioxan erweisen ließ. Daher haben wir auch das Einwirkungsprodukt von Brom auf Dioxan untersucht und für dieses ebenfalls die Zusammensetzung einer Halogenadditionsverbindung 1 Mol. Brom + 1 Mol. Dioxan (I) ermittelt. Damit ist die Existenz der von Wurtz aufgefundenen Verbindung bestätigt.

Dioxan vereinigt sich ferner mit je 1 Mol. Jodmonobromid und Jodmonochlorid zu wohlkrystallisierten Verbindungen.

---

[1]) E. Paternò u. R. Spallino, Gaz. chim. Ital. 37, 106 (1907); Chem. Zentralbl. 1907, I, 1103.

Versuche

1. Dioxan und Brom, $(C_4H_8O_2).Br_2$

Zu 10 ccm Dioxan wurden 5 g Brom zugegeben, das sich unter Wärmeentwicklung auflöst. Nach wenigen Minuten schieden sich orange gefärbte Kryställchen ab. Die Krystallmasse wurde unter Fernhaltung von Feuchtigkeit von der Mutterlauge getrennt, auf Ton scharf abgepreßt und kurze Zeit bei normalem Druck in einen Exsiccator über Phosphorpentoxyd gebracht (I).

Bei einer erneuten Darstellung wurde während der Zugabe des Broms mit Eiswasser gekühlt (II). Bei einer dritten Darstellung wurde wiederum ohne Kühlung gearbeitet und das Präparat vor der Analyse 3 Stunden im Exsiccator bei gewöhnlichem Druck über Phosphorpentoxyd belassen (III).

Die Brombestimmung wurde nach drei Methoden ausgeführt: 1. durch Eintragen der Substanz in eine etwa 10 prozent. Jodkaliumlösung und Titration des in Freiheit gesetzten Jods mittels Thiosulfat 2. nach dem Vorgang von Kehrmann und Falke durch Zersetzung der Substanzprobe durch Natriumbisulfitlösung und Fällung als Bromsilber („Bisulfit") und 3. nach der Methode von „Carius".

I. 0,2948, 0,2408 g Subst. verbrauchten 23,66, 19,20 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$. — 0,3948 g Subst. verbrauchten 31,51 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

II. 0,2008 g Subst.: 0,3030 g AgBr („Bisulfit"). — 0,2370 g Subst. 0,3574 g AgBr (Carius).

III. 0,1242 g Subst.: 0,1872 g AgBr (Carius).

$C_4H_8O_2Br_2$ (247,89) Ber. Br 64,48 Gef. (titr.) 64,14, 63,72, 63,78
„ (grav.) 64,21, 64,17, 64,14

Im Gegensatz zu dem Befunde von Kehrmann und Falke tritt eine Differenz zwischen dem gravimetrisch und titrimetrisch bestimmten Bromgehalt der Verbindung nicht zutage. Der Mittelwert sämtlicher Brombestimmungen beträgt 64,03 %, liegt also 0,45 % unterhalb des für die Additionsverbindung theoretischen Wertes. Kehrmann und Falke hatten gravimetrisch im Mittel 73,09 % und titrimetrisch 42,70 % Brom gefunden, was einer Differenz von +0,18 % und −5,91 % gegenüber den theoretischen Werten des Oxoniumperbromids entspricht.

Die Verbindung schmilzt bei 65—66°; sie ist nur kurze Zeit haltbar, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und

Schwefelkohlenstoff. Von kaltem Wasser wird sie nicht sichtbar angegriffen, leicht dagegen von Alkalien.

2. Dioxan und Jod, $(C_4H_8O_2).J_2$

3 g Jod wurden unter gelindem Erwärmen in 20 ccm Dioxan gelöst. Beim Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur schieden sich große rotviolette, abgeflachte Nadeln aus, die eine Länge bis zu 5 cm besaßen. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, zur Analyse auf Ton fein zerrieben, scharf abgepreßt und unter gewöhnlichem Druck im Exsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt (I und II). Bei einer dritten Darstellung wurde die fein gepulverte Substanz vor der Analyse eine Stunde lang unter einem Druck von 20 mm Hg aufbewahrt (III).

I. 0,4548, 0,1934 g Subst. verbrauchten 2.13,29, 11,29 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

II. 0,2062 g Subst. verbrauchten 12,01 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

III. 0,2022 g Subst. verbrauchten 11,86 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$. — 0,2940 g Subst.: 0,4028 g AgJ („Bisulfit"). — 0,2186 g Subst.: 0,3010 g AgJ (Carius).

$C_4H_8O_2J_2$ (341,92) Ber. J 74,24 Gef. (titr.) 74,18, 74,10, 73,93, 74,45
Gef. (grav.) 74,06, 74,43

Der gravimetrisch gefundene Jodgehalt stimmt mit dem titrimetrisch ermittelten überein. Der Mittelwert aus den sechs Jodbestimmungen = 74,19 % liegt 0,05 % unterhalb des theoretischen Wertes der Additionsverbindung von 1 Mol. Jod an 1 Mol. Dioxan. Für ein Oxonium-perjodid, $C_4H_8O_2.HJ_3$ berechnet sich ein Gesamtjodgehalt von 81,04 %, von dem titrimetrisch 54,03 % erfaßbar wären. Paternò und Spallino geben für die von ihnen dargestellte Verbindung einen Jodgehalt von 74,20 % an, den sie durch Behandeln der Substanz mit Silberhydroxyd ermittelten.

Die Verbindung schmilzt bei 84—85°. Sie ist wesentlich beständiger als die Bromverbindung, erst nach mehreren Stunden macht sich beim Aufbewahren im Exsiccator eine Abspaltung von Jod bemerkbar. Von kaltem Wasser wird sie nicht angegriffen, in verdünnten Laugen löst sie sich leicht auf. Die Additionsverbindung ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Nach Behandeln der

ätherischen Lösung mit Kaliumhydroxyd wird unverändertes Dioxan zurückerhalten.

3. Dioxan und Jodmonochlorid, $(C_4H_8O_2).JCl$

2 g Jodmonochlorid wurden in 10 ccm Dioxan gelöst, wobei eine geringe Wärmetönung auftritt. Beim Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur schieden sich kleine rotbraune plättchenförmige Krystalle aus. Der Krystallbrei wurde unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit von der Mutterlauge getrennt, zur Analyse wurden die Krystalle fein gepulvert und kurze Zeit in einen Exsiccator über Phosphorpentoxyd unter schwach verringerten Druck gebracht.[1])

0,1820 g Subst.: 0,2720 g AgCl + AgJ (Carius). — 0,1522 g Subst.: 0,2274 g AgCl + AgJ („Bisulfit").

Die beiden Analysen beziehen sich auf zwei Substanzen getrennter Darstellung.

$C_4H_8O_2ClJ$ (250,45) Ber. J + Cl 64,84 Gef. J + Cl 64,18, 64,16

Die Verbindung schmilzt bei etwa 56—58°. Sie ist wenig beständig, wird von kaltem Wasser nur schwach angegriffen, von verdünnten Laugen leicht gelöst.

4. Dioxan und Jodmonobromid, $(C_4H_8O_2).JBr$

Löst man 2 g Jodmonobromid unter gelindem Erwärmen in 10 ccm Dioxan, so scheiden sich nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bis zu 1 cm große rotbraune Krystalle von ausgeprägtem Oberflächenglanz aus. Weitere Behandlung wie bei 3.

Der Schmelzpunkt der Verbindung, die nur kurze Zeit unzersetzt haltbar ist, liegt bei etwa 65°. Die Eigenschaften gleichen denen der unter 3. beschriebenen Verbindung.

0,2328 g Subst.: 0,3320 g AgBr + AgJ (Carius). — 0,2082 g Subst.: 0,2950 g AgBr + AgJ („Bisulfit").

Die beiden Analysen beziehen sich auf Präparate getrennter Darstellung.

$C_4H_8O_2BrJ$ (294,91) Ber. J + Br 70,14 Gef. J + Br 69,80, 69,35

[1]) Das Evakuieren muß unterbrochen werden, sobald die Krystalle ein stumpfes Aussehen annehmen.

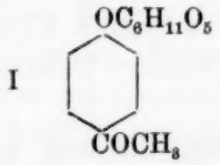
Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest

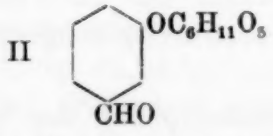
Die Synthese des Glucometaoxybenzaldehydes

Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 3. Januar 1931)

Vor längerer Zeit haben Jowett und Potter[1]) aus der Rinde der Schwarzweide ein Glucosid isoliert, das sie mit dem Namen Salinigrin bezeichnet haben. Nach ihren Untersuchungen zerfällt dieses Glucosid bei der Hydrolyse in d-Glucose und Metaoxybenzaldehyd; sie gaben seine Konstitution hiernach als Glucosido-m-oxybenzaldehyd an. Nun fanden Briedel und Rabate[2]) vor kurzem, daß das Salinigrin, das sie aus der Rinde von Salix nigra isoliert haben, in allen Eigenschaften identisch ist mit dem Picein, das Tauret aus der Edeltanne (Pinus picea) zuerst darstellte. Das Picein ist von mir[3]) vor längerer Zeit synthetisch aus Acetobromglucose und Paraoxyacetophenon dargestellt worden und hiernach in seiner Konstitution mit Sicherheit als Glucosido-p-oxyacetophenon (I) erkannt. Versuche zur Synthese des





Glucosido-m-oxybenzaldehyds sind in der Literatur von G. Bargellini und R. de Fazi[4]) verzeichnet. Sie haben aus Acetobromglucose und Metaoxybenzaldehyd den Tetraacetylglucometaoxybenzaldehyd gewonnen, konnten jedoch durch Verseifung mit Barytlauge daraus das freie Glucosid nicht gewinnen. Frühere experimentelle Erfahrungen über die Synthese des

[1]) Chem. Zentralbl. **1902**, II, 803.
[2]) Chem. Zentralbl. **1930**, I, 2568; **1930**, II, 2782.
[3]) Dies. Journ. **88**, 764 (1913).
[4]) Gazz. chim. ital. **45**, II, 10; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 894.

Glucosyringaaldhyds[1]) führten mich jetzt auch zur Synthese dieses Glucosides. Der durch Kondensation von Acetobromglucose mit Metaoxybenzaldehyd gewonnene Tetraacetylglucometaoxybenzaldehyd konnte durch Verseifung mit verdünnter Ammoniaklösung in den gut krystallisierten Glucometaoxybenzaldehyd (II) übergeführt werden. Das so dargestellte Glucosid erwies sich durch direkten Vergleich als vollständig verschieden von Picein.

Experimenteller Teil

Tetraacetylglucometaoxybenzaldehyd

Bargellini und Fazi[2]) stellten diese Verbindung durch Schütteln einer ätherischen Lösung von Acetobromglucose mit einer alkalischen Lösung von Metaoxybenzaldehyd dar. Viel einfacher ist das nachfolgende, schnell verlaufende Verfahren:

2,7 g Metaoxybenzaldehyd und 9 g Acetobromglucose wurden in 20 ccm Aceton gelöst. Hierzu wurde eine Lösung von 0,9 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser unter äußerer Kühlung in kleinen Anteilen hinzugefügt, wobei die Temperatur 16° nicht überstieg. In Intervallen von 20 Minuten wurden noch dreimal je 10 ccm Aceton hinzugefügt und die Lösung 5 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen. Dann wurde das Aceton im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abgesaugt, der Rückstand mit viel Wasser versetzt und das selige Reaktionsprodukt öfter mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Das Reaktionsprodukt wurde in Methylalkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und vorsichtig mit Wasser versetzt, wobei Krystallisation eintrat.

0,1526 g Subst.; 0,3112 g CO_2, 0,0760 g H_2O.

$C_{21}H_{24}O_{11}$	Ber.	C 55,75	H 5,30
	Gef.	„ 55,61	„ 5,53

Der aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisierte Tetraacetylglucometaoxybenzaldehyd schmolz bei 108—109°.[3])

---

[1]) Dies. Journ. **124**, 313 (1930).
[2]) A. a. O.
[3]) A. a. O.

Glucometaoxybenzaldehyd

Die Verseifung des Tetraacetylglucosides mittelst verdünnter Barytlauge gab keine günstigen Resultate. Nach meinen früheren experimentellen Erfahrungen über die Verseifung des Tetraacetylglucosyringaaldehyds[1]) mittels verdünnter Ammoniaklösung konnte aber dieses Verfahren auch hier mit Erfolg angewandt werden.

1 g des fein gepulverten Tetraacetylglucosides wurden mit 80 ccm 2,5% Ammoniaklösung 20 Stunden lang auf der Maschine gut durchgeschüttelt. Dann wurde von wenig unverändertem Ausgangsmaterial abfiltriert und die Lösung im Vakuum bei 12 mm Druck und 40° auf ein kleines Volumen eingedampft. Die Lösung wurde schließlich im Vakuumexsiccator eingetrocknet, der Rückstand gepulvert, nochmals im Vakuumexsiccator getrocknet und mit Essigester auf dem Wasserbade extrahiert. Die Lösung wurde warm filtriert. Aus der eingeengten Lösung krystallisierte das Glucosid aus. Zur weiteren Reinigung wurde das Glucosid nochmals aus Essigester umkrystallisiert.

0,1588 g Subst.: 0,3190 g CO_2, 0,0831 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_7$	Ber.	C 54,88	H 5,63
	Gef.	„ 54,78	„ 5,81

Der Glucometaoxybenzaldehyd krystallisiert in farblosen Nadeln, die unter vorherigem Sintern bei 160—161° schmelzen. Das Glucosid ist leicht löslich in Wasser, in warmem Alkohol und in Essigester, schwer löslich in der Kälte. Die alkoholische Lösung des Glucosids gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion. Das Glucosid ist in allen Eigenschaften verschieden vom Picein.

---

[1]) A. a. O.

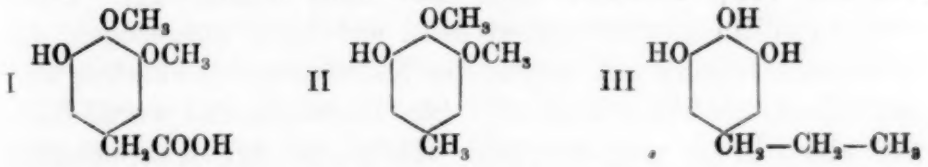
Mitteilungen aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

Die Synthese des Äthylpyrogallols

Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 3. Januar 1931)

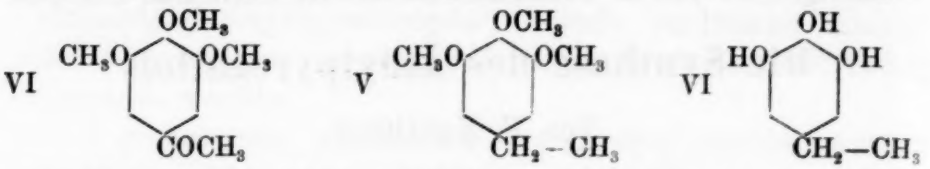
Von den Homologen des Pyrogallols sind beim Abbau von Pflanzenstoffen das Methyl- und das Propylpyrogallol erhalten worden. Aus der Veilchenwurzel (Iris florentina) haben F. Tiemann und G. de Laire[1]) ein Iridin genanntes Glykosid isoliert, eine Substanz, die bei der Hydrolyse in d-Glucose, Iretol und Iridinsäure zerfällt. Vor einigen Jahren führte ich[2]) die Synthese der Iridinsäure (I) durch, und da diese Säure durch Kohlensäureabspaltung in Dimethylmethylpyrogallol (II) übergeht, ist damit auch die Synthese dieses Stoffes (II) vollbracht. Aus dem Holzteer wurde von Hoffmann[3]) ein mit diesem isomeres Dimethylmethylpyrogallol isoliert. Das aus Ramalina diracerata isolierte Phenol Oxydivarin (III) ist, wie



meine vor einigen Jahren ausgeführte Synthese zeigte[4]), ein Propylpyrogallol (III). Unbekannt ist bisher das Äthylpyrogallol (VI), zu dessen Synthese ich als Ausgangsmaterial das schon früher von mir dargestellte Trimethylgallacetophenon[5]) wählte. Dieses Keton lieferte bei der Reduktion mit amalgamierten Zink nach Clemmensen das Trimethyläthylpyrogallol (V). Durch Abspaltung der Methylgruppen aus diesem

[1]) Ber. **41**, 920 (1908).
[2]) Ann. Chem. **449**, 102 (1926).
[3]) Ber. **8**, 66 (1875); **11**, 329 (1878); **12**, 1371 (1879).
[4]) Dies. Journ. **112**, 268 (1926).
[5]) Dies. Journ. **82**, 275 (1910).

Äther mittels Jodwasserstoffsäure wurde das Äthylpyrogallol (VI) erhalten. Auch führte ich Versuche aus, um aus dem Trimethylgallusaldehyd direkt durch Reduktion mit amalgamiertem Zink zum Methylpyrogallol zu gelangen; diese Versuche schlugen



aber fehl, da der Aldehyd hierbei verharzte. Indessen führten diese Versuche zu einer bequemen Darstellungsweise des für viele Synthesen anwendbaren Trimethylgallusaldehyds.

Experimenteller Teil

Trimethyläthylpyrogallol

Das zu nachfolgenden Versuchen nötige Trimethylgallacetophenon stellte ich nach meinen früheren[1]) Angaben dar.

Zur Reduktion dieses Ketons wurden 14 g desselben mit 73 amalgamiertem Zink versetzt und mit 220 ccm Salzsäure (1 Teil konz. Salzsäure + 1 Teil Wasser) 8 Stunden lang im kräftigen Sieden erhalten. Während der Reaktion wurden noch 110 ccm konz. Salzsäure nach und nach hinzugefügt. Dann wurde die Reaktionsflüssigkeit öfter mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Das Lösungsmittel wurde hierauf abdestilliert und der ölige Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die mittlere Fraktion bei 148 bis 149° unter 12 mm überging. Ausbeute 3 g.

4,590 mg Subst.: 11,295 mg CO_2, 3,485 mg H_2O.

$C_{11}H_{16}O_3$	Ber. C 67,34	H 8,11
	Gef. „ 67,11	„ 8,43

Äthylpyrogallol

Zur Abspaltung der Methyle wurden 2 g Trimethylpyrogallol mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (1,96) versetzt und 5 Stdn. lang im Sieden erhalten. Dann wurde mit Wasser versetzt und die Lösung von ganz geringen Mengen unverseiften Ma-

[1]) Dies. Journ. 82, 275 (1910); 112, 270 (1926).

terials abgegossen. Die Lösung wurde öfter mit Äther ausgezogen, der Äther mit Natriumthiosulfatlösung gewaschen, und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erstarrt die Reaktionsmasse bald. Sie wird auf Tontellern getrocknet und das Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 86—87°.

4,155 mg Subst.: 9,530 mg CO_2, 2,510 mg H_2O.

$C_8H_{10}O_3$	Ber. C 62,34	H 6,49
	Gef. „ 62,50	„ 6,71

Das Äthylpyrogallol ist leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in kaltem Ligroin, leichter in warmem. Seine alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid violett gefärbt.

Trimethylgallusaldehyd

Zur Darstellung dieses Aldehyds schlug ich vor längerer Zeit[1]) vor, das Trimethylgalloylcyanid zu verseifen und aus der entstehenden Ketosäure durch Kohlensäureabspaltung den Aldehyd zu gewinnen. Seit der Auffindung der Rosenmundschen katalytischen Reduktion der Säurechloride[2]) und ihrer Erprobung beim Metadimethoxybenzoylchlorid[3]) stelle ich den Trimethylgallusaldehyd durch Reduktion des Trimethylgalloylchlorides dar, ein Weg, den auch schon Späth[4]) betreten hat.

Die zu nachfolgenden Versuchen nötige Trimethylgallussäure stellte[5]) ich nach meiner Vorschrift dar. Durch Phosphorpentachlorid wurde daraus das Chlorid gewonnen und zur weiteren Reinigung im Vakuum destilliert.

Die katalytische Reduktion führt man wie folgt aus:

4 g Trimethylgalloylchlorid wurden in 15 ccm über Natrium getrocknetem Toluol gelöst, mit 2 g Palladium-Baryumsulfat-Katalysator versetzt und in der Reduktionsröhre 5 Stunden lang ein trockener Wasserstoffstrom durchgeleitet. Während der ganzen Operation wurde die Reduktionsröhre im Ölbad auf 110° erwärmt. Dann wurde vom Katalysator noch warm abfiltriert und mit warmem Benzol gut nachgewaschen. Die benzolischen Lösungen von mehreren Operationen des Alde-

[1]) Ber. **41**, 920 (1908). [2]) Ber. **51**, 585 (1918).
[3]) Dies. Journ. **100**, 176 (1920). [4]) Monatsh. **40**, 142 (1919).
[5]) Organic Synthesis 6, New-York 1926.

hyds wurden gesammelt und das Benzol sowie Toluol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, wobei die Trimethylgallussäure in Lösung geht; durch Salzsäure fällt man sie wieder aus. Erhalten 3,6 g aus 40 g Chlorid. Die ätherische Lösung wird hierauf öfter mit einer 40 prozent. Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelt. Die ausfallende Bisulfitverbindung des Aldehyds wurde in Wasser gelöst, mit konz. Salzsäure versetzt und durch Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzt. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert der größte Teil des Aldehyds aus, wird abfiltriert, auf Ton getrocknet und der Rest durch Extraktion der Mutterlauge gewonnen. Die weitere Reinigung des Aldehyds erfolgt am zweckmäßigsten durch Krystallisation aus Ligroin. Ausbeute aus 40 g Trimethylgalloylchlorid 15,6 g reiner Aldehyd. In der mit Natronlauge und Bisulfidlösung behandelten ätherischen Lösung befindet sich ein Nebenprodukt, das keine Aldehydreaktionen zeigt. Der Äther wurde abdestilliert, das zurückbleibende Produkt auf Tonteller getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert. Erhalten wurden 7,7 g aus 40 g Chlorid. Die Verbindung lieferte sehr ähnliche analytische Daten wie die von Späth erhaltene. Schmp. 107°. Mit der Aufklärung der Konstitution dieser Verbindung bin ich des weiteren beschäftigt.[1])

3,910 mg Subst.: 8,800 mg CO_2, 2,210 mg H_2O.

C 61,38 H 6,27

Zur Reduktion wurden 15 g Trimethylgallusaldehyd mit 78 g amalgamiertem Zink versetzt und mit 240 ccm Salzsäure (120 ccm konz. Salzsäure + 120 ccm Wasser) 7 Stunden lang am Rückflußkühler im kräftigen Sieden erhalten. Inzwischen wurden 160 ccm konz. Salzsäure nach und nach hinzugefügt. Dann wurde die Reaktionsflüssigkeit öfter mit Äther ausgeschüttelt; die Lösung mit Natronlauge gewaschen und der Äther abdestilliert. Der zurückbleibende ölige Rückstand zersetzte sich vollständig bei der Destillation.

[1]) Lange nach Abschluß dieser Arbeit erschien eine Untersuchung von K. H. Slotta u. H. Heller, Ber. 63, 3029 (1930) in dem Xylol als Lösungsmittel für die Reduktion empfohlen wird.

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Institut der Technischen Hochschule zu Berlin

Einwirkung von Ferrocyanwasserstoffsäure auf bicyclische Terpene:

Eine neue Partialsynthese von Terpenbasen und -alkoholen

Von **K. Stephan** und **Th. Hammerich**

(Eingegangen am 5. Januar 1931)

Theoretischer Teil

1. Allgemeines

Es war bisher nicht bekannt, daß die bicyclischen Terpene Camphen, α-Pinen[1]) und Nopinen mit der Ferrocyanwasserstoffsäure feste Anlagerungsverbindungen bilden, nämlich nach folgender Reaktionsgleichung:

$$2\,C_{10}H_{16} + H_4FeCy_6 = (C_{10}H_{17})_2\,H_2FeCy_6.$$

Nach Baeyer und Villiger[2]) ist die Ferrocyanwasserstoffsäure durch die Fähigkeit ausgezeichnet, bei Einwirkung auf sauerstoffhaltige Verbindungen wie Äther, Ketone, Alkohole, Oxyde mit Leichtigkeit krystallinische Anlagerungsverbindungen (Oxoniumsalze) zu bilden, die mit Wasser oder Alkalien sich leicht in die Komponenten spalten lassen. Aus der Terpenreihe sind es beispielsweise Cineol, Borneol, Campher, die sich so an die Ferrocyanwasserstoffsäure anlagern können. — Auch die Autoxydationsprodukte des Pinens (Verbenol und Verbenon) und das aus Pinen durch Hydratation leicht entstehende Terpineol bilden, wie beobachtet wurde, solche Oxoniumsalze

[1]) In Pharmaceutisch Weekblad 1922, 683 erwähnt van der Wielen, daß Pinen beim Schütteln mit salzsaurer Ferrocyankaliumlösung krystallinische Niederschläge bildet.

[2]) v. Baeyer und Villiger, Ber. **34**, 2679, 3612 (1901); **35**, 1201 (1902).

und können durch Anlagerung an H_4FeCy_6 dem Terpentinöl entzogen werden.

Ganz anders wie die leicht spaltbaren Oxoniumsalze verhalten sich aber die im Laufe dieser Arbeit gefundenen Anlagerungsverbindungen der Terpene. Sie entstehen, wenn man die reinen Terpene mit einer Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure — hergestellt aus wäßriger Ferrocyankaliumlösung durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure — mehrere Stunden gut durchrührt. Aus der sich abscheidenden dicken Krystallmasse können diese Verbindungen von der Zusammensetzung

$$(C_{10}H_{17})_2H_2FeCy_6$$

gewonnen werden; sie zeichnen sich vor allem durch eine große Beständigkeit gegen Alkalien aus und können nur durch mehrstündiges Erhitzen mit Kalilauge bei etwa 160° im Autoklaven gespalten werden. Als Spaltungsprodukte bilden sich — neben Eisenoxyduloxyd (Eisenschwarz), Kaliumformiat und Ammoniak — Basen von der Formel $C_{10}H_{17}NH_2$, alicyclische Alkohole ($C_{10}H_{17}OH$) und Terpene ($C_{10}H_{16}$).

Dieser überraschende Verlauf der Alkalispaltung führte zu folgender Annahme über die Konstitution der gebildeten Anlagerungsverbindungen: es entsteht ein Gemisch von Isomeren der Formel $(C_{10}H_{17})_2H_2FeCy_6$, die sich entsprechend ihrer Konstitution bei der Spaltung verschieden verhalten.

1. Die Alkohole bilden sich aus Verbindungen der Ferrocyanwasserstoffsäure, die als deren wahre Ester angesehen werden können; hier ist das Radikal $-C_{10}H_{17}$ an den Komplex ($FeCy_6$) ionogen gebunden:

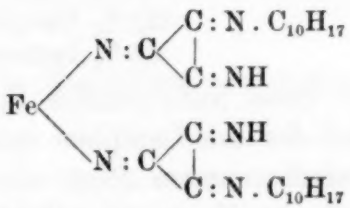
$$\begin{matrix} H_{17}C_{10} \\ H \end{matrix}\!\!>\!\!\left[FeCy_6\right]\!\!<\!\!\begin{matrix} C_{10}H_{17} \\ H \end{matrix}.$$

Die Verseifung muß dann nach folgender Gleichung verlaufen:

$$(C_{10}H_{17})_2H_2FeCy_6 + 6KOH + 10H_2O = Fe(OH)_2 + 6NH_3 + 6HCOOK + 2C_{10}H_{17}OH$$

2. Daß die Alkohole im Entstehungszustande leicht Wasser abspalten, ist bei der hohen Verseifungstemperatur von 160° nicht verwunderlich; daraus erklärt sich die Bildung großer Mengen Terpene.

3. Die bei der Spaltung andererseits entstehenden Terpenbasen werden von Verbindungen der Ferrocyanwasserstoffsäure abgeleitet, in denen das Radikal $-C_{10}H_{17}$ an den Stickstoff der Cyangruppen gebunden ist. Man könnte ihnen eine Konstitution zuschreiben, wie sie für bereits bekannte organische Ferrocyanverbindungen von Browning[1]) vorgeschlagen worden ist:

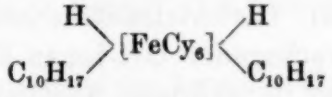


Besonders erwähnt seien die von Bamberger u. Storch[2]) dargestellte Phenylferrocyanwasserstoffsäure $C_6H_5H_3FeCy_6$, das von Freund[3]) beschriebene Ferrocyanäthyl $(C_2H_5)_4FeCy_6$ und endlich das von Hartley[4]) erhaltene Tetramethylferrocyanid $(CH_3)_4FeCy_6$. Alle diese Verbindungen bilden mit Alkali Isonitrile. Die Terpenisocyanide sind aber, wie Forster und Attwell[5]) bei dem Bornylisocyanid nachgewiesen hatten, sehr unbeständig und werden leicht — auch in alkalischer Lösung — zu den entsprechenden Basen verseift. Für Verbindungen obiger Konstitution wäre also die Alkalispaltung durch folgenden Reaktionsverlauf zu veranschaulichen:

$$FeCy_6H_2(C_{10}H_{17})_2 + 4\,KOH + 6\,H_2O = Fe(OH)_2 + 4\,NH_3$$
$$+ 4\,HCOOK + 2\,C_{10}H_{17}.NC \longrightarrow C_{10}H_{17}NH_2 + HCOOK.$$

2. Verhalten von Camphen

Aus dem Camphen bilden sich bei Einwirkung von Ferrocyanwasserstoffsäure auf den verflüssigten Kohlenwasserstoff ausschließlich schwer spaltbare Anlagerungsverbindungen, also keine Oxoniumsalze. Es entsteht vornehmlich (etwa 95 %) ein Ester des Isoborneols von der Formel

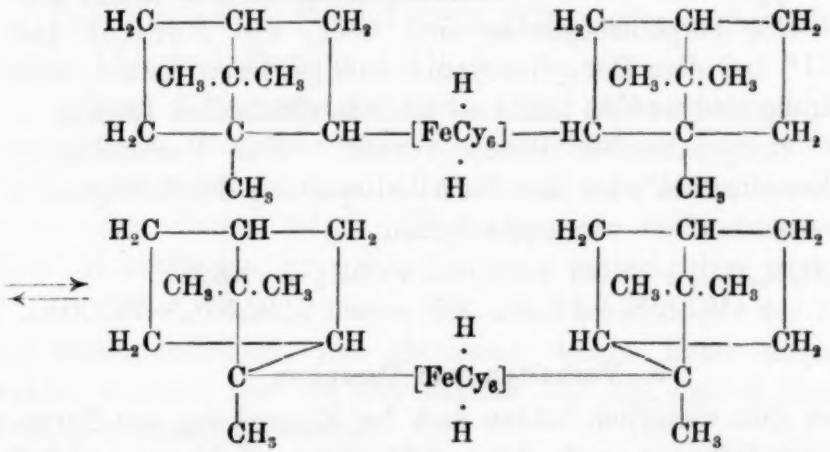


[1]) Browning, Journ. Chem. Soc. **77**, 1238 (1900).
[2]) Bamberger u. Storch, Ber. **26**, 480 (1893).
[3]) Freund, Ber. **21**, 931 (1888).
[4]) Hartley, Journ. Chem. Soc. **97**, 1725 (1910).
[5]) Forster u. Attwell, Journ. Chem. Soc. **85**, II, 1193 (1904).

Dagegen scheint sich in nur etwa 5 prozent. Ausbeute die isomere Anlagerungsverbindung zu bilden, bei der die Isobornylreste am Stickstoff der Cyangruppen sitzen. Bei der Spaltung wurden nämlich folgende Produkte erhalten:

7 % Isobornylamin,
50 % Camphen (fast rein),
43 % Gemisch von 74,4 % Camphen,
23,1 % Camphenhydrat,
2,5 % Isoborneol.

Die neben der Base auftretenden Spaltprodukte lassen darauf schließen, daß der aus Camphen entstehende Isobornylester Isomerisationserscheinungen zeigt, wie sie durch die eingehenden Untersuchungen Meerweins[1]) in der Campherreihe nachgewiesen und aufgeklärt worden sind. Der sekundäre Isobornylester lagert sich in wäßriger Lauge größtenteils in den tertiären Camphenhydratester um, wie durch folgendes Formelbild zu veranschaulichen ist:



Nach Meerweins Untersuchungen wird dieses Gleichgewicht

Isobornyl- $\rightleftharpoons$ Camphenhydratester

nach der rechten Seite hin weitgehend begünstigt:

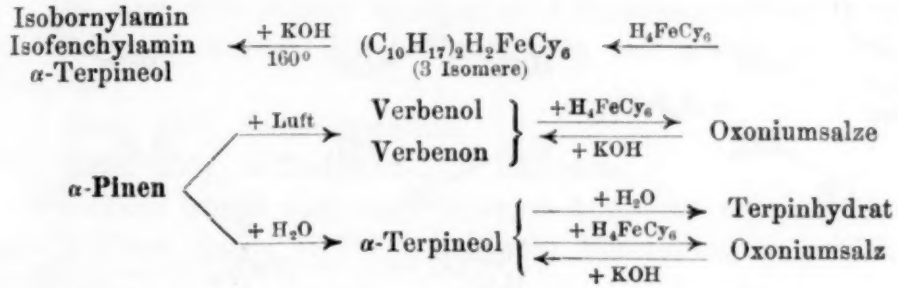
a) bei steigender Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel und wachsender OH-Ionen-Konzentration, d. h. besonders also in wäßrigen Alkalien;
b) bei steigender Temperatur;
c) mit zunehmender Stärke der veresterten Säure.

[1]) Meerwein u. van Emster, Ber. 55, 2500 (1922); Ann. Chem. 453, 16 (1927).

Unter Berücksichtigung der erheblichen Stärke der Ferrocyanwasserstoffsäure und der Verseifungsbedingungen (160° in wäßriger Lauge) muß übereinstimmend mit Meerweins Beobachtungen der aus Camphen entstehende Isobornylester weitgehend zum Camphenhydratester isomerisiert werden, und die Verseifung nur zu einer geringen Ausbeute an Isoborneol führen.

3. Verhalten von α-Pinen

Die Einwirkung der Ferrocyanwasserstoffsäure auf Pinen verläuft anders als beim Camphen und führt zu verschiedenen Reaktionsprodukten, wie aus folgendem Schema zu ersehen ist:



a) Blumann und Zeitschel[1]) haben festgestellt, daß bei Gegenwart von Wasser durch den Luftsauerstoff merkliche Verharzung des Terpentinöls eintritt und haben als Autoxydationsprodukte Verbenol $C_{10}H_{16}O$ und Verbenon $C_{10}H_{14}O$ einwandfrei nachgewiesen. Diese beiden Pinenderivate werden, wie sich ergab, durch Luftzutritt beim Rühren des reinen Pinens mit der Ferrocyanwasserstoffsäure gebildet und von dieser als Oxoniumsalze gebunden.

Ferner wird das bekanntlich bei Einwirkung verdünnter Säure auf Pinen durch Hydratation entstehende Terpineol an die Ferrocyanwasserstoffsäure angelagert und teilweise bis zum Terpinhydrat $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$ vom Schmp. 117° weiter hydratisiert.

Aus den Oxoniumsalzen konnten die angelagerten Terpenderivate leicht abgespalten und nach der von Blumann und Zeitschel empfohlenen Methode getrennt und identifiziert werden.

---

[1]) Blumann u. Zeitschel, Ber. 46, 1178 (1913).

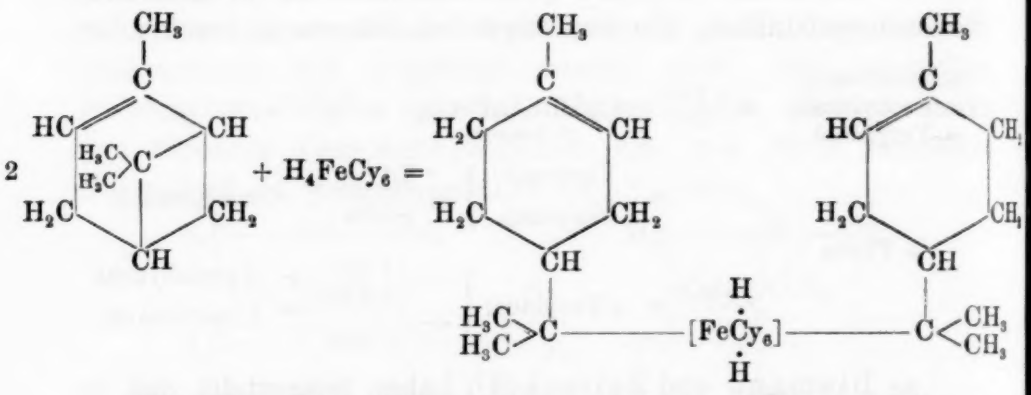
b) Durch Alkalispaltung bei erhöhter Temperatur (160°) wurden erhalten:

Etwa 70% Gemisch von α-Terpineol, Limonen und Dipenten.

Etwa 30% Gemisch von Isobornyl- und Isofenchylamin.

Daraus ergibt sich nach unserer Annahme über die Zusammensetzung der aus Pinen gebildeten schwer spaltbaren Anlagerungsverbindungen der Ferrocyanwasserstoffsäure folgendes Bild:

1. Es entsteht unter Aufspaltung des labilen Vierringes ein wahrer Ester des α-Terpineols bei folgendem Reaktionsverlauf:



Die Verseifung dieses Esters muß zu α-Terpineol führen, das neben hochdrehendem Limonen (mit etwas Dipenten) gefunden und durch das Phenylurethan vom Schmp. 113° identifiziert wurde.

2. Die Basen dürften sich von zwei isomeren Verbindungen ableiten, die den Isobornyl- bzw. Isofenchylrest am Stickstoff der Cyangruppen enthalten.

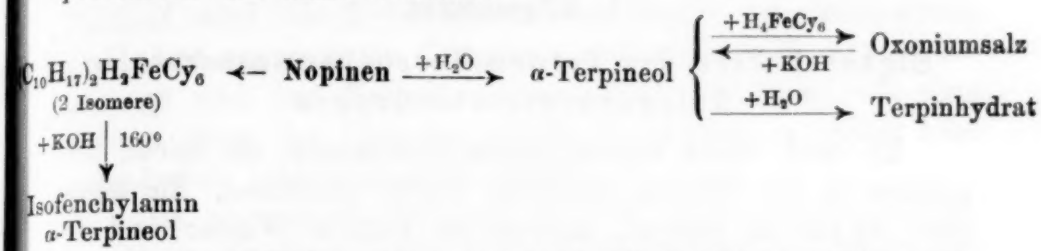
Die Entstehung dieser Derivate aus Pinen ist nicht verwunderlich; denn dessen leichte Umlagerung in Abkömmlinge der Campher- und Isofenchonreihe unter dem Einfluß von Säuren ist eine bekannte Erscheinung. Es sei nur erinnert an die Darstellung des Isoborneols aus Pinenchlorhydrat, wobei stets auch Isofenchylalkohol[1]) gebildet wird.

4. Verhalten von Nopinen

Wie zu erwarten, führt die Einwirkung der Ferrocyan-

[1]) Vgl. auch Austerweil, Chem. Ztg. **50**, 5 (1926); Chem. Zentralbl. **1926**, I, 2050.

wasserstoffsäure auf β-Pinen (Nopinen) zu ähnlichen Reaktionsprodukten wie beim α-Pinen:



a) Durch Hydratation entsteht ebenfalls aktives α-Terpineol, das durch Spaltung seines mit H_4FeCy_6 sich bildenden Oxoniumsalzes leicht rein erhalten und in bekannter Weise nachgewiesen wurde. Daneben entsteht auch Terpinhydrat.

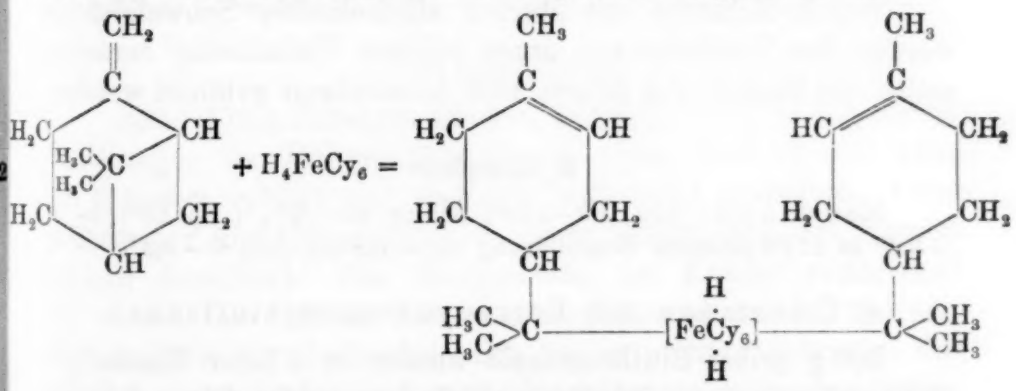
b) Aus den schwer spaltbaren Anlagerungsverbindungen des β-Pinens wurden durch Einwirkung von Alkali bei 160° erhalten:

Etwa 45% Isofenchylamin.

Etwa 55% α-Terpineol und Limonen.

Daraus würde sich nach unserer Annahme ergeben, daß aus β-Pinen durch H_4FeCy_6 folgende Verbindungen gebildet werden:

1. In analoger Weise wie beim α-Pinen entsteht durch Aufspaltung des labilen Vierringes dasselbe Terpineolderivat, das man als einen Ester des α-Terpineols ansprechen kann:



Bei der Verseifung bildet sich neben Limonen α-Terpineol.

2. Das erhaltene Isofenchylamin wird von einer isomeren Anlagerungsverbindung der Ferrocyanwasserstoffsäure abgeleitet, wobei diesem Isofenchylderivat die Browningsche Konstitutionsformel zugrunde gelegt wird.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Eigenschaften der Terpen-Ferrocyanwasserstoff-Anlagerungsverbindungen

Es sind weiße krystallinische Substanzen, die leicht, besonders in der Wärme, bläuliche Farbe annehmen. Sie lösen sich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser und in Alkohol (grün gefärbt), sehr leicht (mit gelber Farbe) in Alkalien, aus denen sie mit Säure wieder ausgefällt und so auch von Verunreinigungen befreit werden können; in allen anderen organischen Lösungmitteln sind sie unlöslich und lassen sich nicht umkrystallisieren. Oberhalb etwa 180° zersetzen sie sich, ohne zu schmelzen. Hält man die Substanz in die Flamme, so brennt sie leuchtend ab und hinterläßt Fe_2O_3 als Rückstand. Die selbst in bedeutender Verdünnung noch tief gefärbten alkoholischen oder wäßrigen Lösungen dieser Verbindungen lassen sich nicht polarisieren, so daß die Prüfung auf ihre optische Aktivität nicht möglich war.

Die Lösungen geben mit Schwermetallsalzen Fällungen, die ebenso gefärbt sind wie diejenigen der Ferrocyanwasserstoffsäure; die Ferrisalze sind also blau, die Kupfersalze braun, die Silbersalze weiß gefärbt.

Durch Erhitzen mit starker alkoholischer Schwefelsäure werden die Verbindungen unter völliger Verharzung zersetzt, wobei die Sulfate des Eisens und Ammoniums gebildet werden.

2. Camphen

Konstanten: Sdp. 160—161°; Schmp. 42—42½°; Ep. 40°; $\alpha_D = -0{,}8°$ in 11,08 prozent. Benzollösung ($d_{20} = 0{,}873$); $[\alpha]_D = -8{,}3°$.

a) Umsetzung mit Ferrocyanwasserstoffsäure

200 g gelbes Blutlaugensalz werden in 2 Liter Wasser gelöst, und 450 ccm Salzsäure 1,19 zugesetzt. Diese Lösung wird mit 120 g geschmolzenem Camphen etwa 7 Stunden sehr gut durchgerührt. Die Flüssigkeit muß durch ein Wasserbad von etwa 50° erwärmt werden, und es ist darauf zu achten, daß diese Temperatur nicht wesentlich überschritten wird, da sonst außerordentlich große Verunreinigungen von Berliner

Blau auftreten. Nach dem Erkalten der dickflüssigen Masse wird abgesaugt und mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen. Hierauf wird die Krystallmasse mit Benzol zur Beseitigung des nicht umgesetzten Camphens aufgeschlämmt, wieder abgesaugt und mit Benzol mehrfach nachgewaschen; aus dem Filtrat kann das Camphen durch Destillation in einem Linmannkolben zurückgewonnen werden.

Die abgesaugte Substanz wird in einen Rundkolben gebracht, in Kalilauge gelöst, und Wasserdampf eingeleitet, bis das Benzol und alles Camphen übergegangen sind. Nun wird die Lösung durch ein Faltenfilter gegossen und auf ein kleineres Volumen eingedampft. Durch schwaches Ansäuern können aus dieser Lösung die Reaktionsprodukte (80—100 g) ausgefällt werden; zur Analyse wird der Niederschlag auf dem Filter mehrmals mit heißem Wasser gewaschen. Die Substanz wird getrocknet, indem man sie nach dem Abpressen auf dem Tonteller mehrere Tage im Vakuumexsiccator über Ätzkali stehen läßt.

0,1454, 0,1419 g Subst.: 0,3372, 0,3265 g CO_2, 0,0968, 0,0935 g H_2O. — 0,1289 g Subst.: 19,1 ccm N_2 (19°, 755 mm). — 0,2466, 0,2238 g Subst.: 0,0408, 0,0370 g Fe_2O_3. — 0,4438, 0,4343 g Subst. verbrauchten 18,10, 18,00 ccm n/10-KOH.

$C_{26}H_{36}FeN_6$ (488,2)

Ber.	C 63,91	H 7,43	N 17,22	Fe 11,44	S.Z. 229,9
Gef.	„ 63,25	„ 7,46	„ 17,21	„ 11,57	„ 228,8
„	„ 62,75	„ 7,39		„ 11,56	„ 252,5

b) Spaltung

160—170 g Substanz wurden, gelöst in 1,2 Liter 15prozent. Kalilauge, im Rührautoklaven auf etwa 160° (9—10 Atm.) 13 Stunden erhitzt und dadurch vollständig gespalten. Dann wurde der Autoklaveninhalt in einem Rundkolben mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende, im Kühler erstarrende Öl wurde von Zeit zu Zeit ausgestoßen, und bei der enormen Flüchtigkeit des Isobornylamins ist es nicht angebracht, den Kühler warm laufen und so die Masse wegschmelzen zu lassen; die sich entwickelnden Ammoniakdämpfe werden in vorgelegte verdünnte Schwefelsäure geleitet.

Das Destillat wurde im Scheidetrichter mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt und nach dem Erkalten zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde

abgehoben, durch ein Faltenfilter gegossen, der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert, und endlich der Rückstand fraktioniert. Folgende Fraktionen wurden aufgefangen:

1. 36 g: Sdp. 160—165°; Schmp. 49—50°; Ep. 47½°.
2. 31 g: „ 165—205°; „ 55°; „ 53°.

Die zuletzt übergehenden Anteile schmolzen, auf dem Tonteller getrocknet, bei 126—126½° und erstarrten bei 125 bis 124½°; die Analyse stimmte auf ein Gemisch von Terpenen (Camphen) und Terpenalkoholen (Camphenhydrat und Isoborneol).

0,1444 g Subst.: 0,4250 g CO_2, 0,1480 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O$ (154,1)	Ber. C 77,87	H 11,75
	Gef. „ 80,27	„ 11,49
$C_{10}H_{16}$ (136,1)	Ber. „ 88,23	„ 11,77

Die von der ätherischen Lösung abgehobene saure Flüssigkeit wurde bis zur stark alkalischen Reaktion mit Kalilauge versetzt, und die ausgefällte Base zweimal mit Äther aufgenommen. Die abgehobene ätherische Lösung wurde nach Abdampfen des Äthers fraktioniert, und in gut gekühlter Vorlage die Base aufgefangen:

5 g: Sdp. 199—203°; Schmp. 160—161° (unkorr.); 162—163° (korr.); Ep. 160—159° (unkorr.); 162—161° (korr.).

Die nach der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückbleibende Lauge enthielt große Mengen ameisensaures Kalium und einen schwarzen pulvrigen Niederschlag von Eisenoxydul-oxyd.

c) Untersuchung von Fraktion 1 (Camphen)

S = 2,034; L (Benzol) = 15,357; p = 11,7%; d_{20} = 0,879; l = 1 dm; α_D = − 0,8°; $[\alpha]_D$ = − 7,8°; umgesetztes Öl $[\alpha]_D$ = − 8,3°.

10 g der Fraktion 1 wurden nach Bertram und Walbaum mit Eisessig–Schwefelsäure acyliert; das erhaltene Isobornylacetat wurde verseift, und das Isoborneol aus Petroläther umkrystallisiert: Schmp. 198—199°, Ep. 196—195° (im zugeschmolzenen Rohr). Das Isoborneol wurde zu Campher oxydiert: Camphersemicarbazon Schmp. 236—238°. Der aus dem Semicarbazon mit verdünnter Schwefelsäure wieder abgeschiedene Campher schmolz bei 165°.

Camphersemicarbazon:

0,1284 g Subst.: 22,4 ccm N_2 (18°, 749 mm).

$C_{11}H_{19}N_3O$ (209,2) Ber. N 20,08 Gef. N 20,17

d) Untersuchung von Fraktion 2
(Gemisch von Camphen, Camphenhydrat und Isoborneol)[1])

S = 2,146; L (Benzol) = 16,521; d_{20} = 0,882; p = 11,5%; l = 1 dm; α_D = 0,0°.

5,4925 g von Fraktion 2 wurden auf dem Sandbade mit 15 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids Wasser (etwa 50 ccm) hinzugegeben, und unter Umschütteln einige Zeit im Wasserbade erwärmt. Zu der erkalteten Flüssigkeit wurden dann 16,6 g Xylol hinzugegossen; es wurde kräftig durchgeschüttelt, die Xylolschicht im Scheidetrichter abgehoben, mit 2n-Sodalösung neutralisiert und mit Natriumsulfat getrocknet. In zwei entnommenen Proben wurde dann die Verseifungszahl bestimmt.

1. 2,767 g Xylollösung verbrauchten 1,45 ccm n/10-KOH.

Verseifungszahl: $\frac{1{,}45 \cdot 5{,}6 \cdot 22{,}1}{2{,}767 \cdot 5{,}4925} = 11{,}8$; entspr. 3,27% Isoborneol.

2. 3,057 g Xylollösung verbrauchten 1,60 ccm n/10-KOH.

Verseifungszahl: $\frac{1{,}6 \cdot 5{,}6 \cdot 22{,}1}{3{,}057 \cdot 5{,}4925} = 11{,}8$; entspr. 3,27% Isoborneol.

Der Camphengehalt der Fraktion 2 wurde durch Titration mit einer auf reines Camphen eingestellten Brom-Tetrachlorkohlenstofflösung ermittelt. (Die gelbe Farbe muß eine Minute lang stehen bleiben, wenn die Bromierung beendet ist.) Die angewandte Bromlösung:

1,0000 g Camphen rein, in Alkohol gelöst, verbrauchten 46,1 ccm = 100%.

1. 0,4984 g Fraktion 2, in Alkohol gelöst, verbrauchten 17,15 ccm = 74,6%.

2. 0,5236 g Fraktion 2, in Alkohol gelöst, verbrauchten 17,9 ccm = 74,2%.

Als Mittelwert ergibt sich ein Gehalt von 74,4% Camphen. Unter Berücksichtigung des von Meerwein angegebenen Kor-

[1]) Meerwein, Ann. Chem. 453, 46 (1927).

rekturfaktors vermindert sich der oben gefundene Isoborneolgehalt von 3,27% auf

2,5 % Isoborneol; ferner enthält Fraktion 2
74,4 % Camphen und
23,1 % Camphenhydrat
100 %

Zum qualitativen Nachweis des Camphenhydrats (rein, Schmp. 150—151°), das sich nicht acetylieren läßt, wurde 1 g der zuletzt übergegangenen Anteile vom Schmp. 126° eine Stunde mit Eisessig auf dem Sandbade unter Rückfluß erhitzt. Hierbei wird bekanntlich aus Camphenhydrat durch Wasserabspaltung Camphen gebildet. Es wurde ein mit Spuren Isoborneol verunreinigtes Camphen erhalten, das, auf Ton abgepreßt, bei 50—51° schmolz und bei 48° erstarrte.

e) Untersuchung der Base

Die Base (3 g) wurde diazotiert, und die Diazoniumverbindung verkocht. Nach der Destillation mit Wasserdampf wurde ein Gemisch von Camphen und Isoborneol erhalten; letzteres wurde mit Chromsäure zu Campher oxydiert und ferner durch die Tschugaeffsche Salpetersäurereaktion[1]) als Isoborneol identifiziert.

Eigenschaften und Derivate des Isobornylamins:

S = 0,636 g; L (Benzol) = 5,000 g; d_{20} = 0,888; p = 11,28 %; l = 50 mm; α_D = 0,0°.

Aus diesen Werten ergibt sich, daß die Base inaktiv oder nur sehr schwach aktiv zu sein scheint.

0,1456 g Subst.: 0,4145 g CO_2, 0,1595 g H_2O. — 0,1158 g Subst.: 9,2 ccm N_2 (19°, 758 mm).

$C_{10}H_{19}N$ (153,2)	Ber. C 78,33	H 12,53	N 9,14
	Gef. „ 77,64	„ 12,28	„ 9,26

Das Isobornylamin hat die bekannten typisch basischen Eigenschaften. Es zieht begierig aus der Luft Kohlensäure an und ist, wie vom Bornylamin schon bekannt, äußerst leicht flüchtig; in Äther und Alkohol ist es außerordentlich löslich. Beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung der Base

[1]) Chem. Ztg. 26, 1224 (1902).

entsteht das Chlorhydrat, das in Lösung stark dissoziiert und keinen charakteristischen Schmelzpunkt besitzt.

In ätherischer oder alkoholischer Lösung reagiert die Base sehr energisch mit Phenylisocyanat, das man in äquimolekularen Mengen einwirken läßt. Der entstehende Phenylisobornylharnstoff fällt in schönen farblosen Nadeln aus, die, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 248—249° (unkorr.), bei 253—254° (korr.) unter Zersetzung schmelzen.

0,0697 g Subst.: 6,2 ccm N_2 (13°, 744 mm).

$C_{17}H_{24}N_2O$ (272,2) Ber. N 10,29 Gef. N 10,39

Läßt man Phenylsenföl in äquimolekularen Mengen auf die methylalkoholische Lösung der Base einwirken, so scheidet sich sofort in langen, farblosen, prismatischen Nadeln der Phenylisobornylthioharnstoff ab, der, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 179° (unkorr.), 181½° (korr.) schmilzt.

0,1189 g Subst.: 9,8 ccm N_2 (19½°, 767 mm). — 0,1173 g Subst.: 0,0924 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_{17}H_{24}N_2S$ (288,2) Ber. N 9,72 S 11,13
Gef. „ 9,70 „ 10,82

3. α-Pinen

Konstanten: Sdp. 156—157°; $d_{20} = 0{,}861$; $n_D = 1{,}4678$; $l = 1$ dm; $\alpha_D = -30{,}8°$; $[\alpha]_D = -35{,}77°$.

a) Umsetzung mit Ferrocyanwasserstoffsäure

200 g gelbes Blutlaugensalz werden in 2 Liter Wasser gelöst, und 500 ccm Salzsäure 1,19 zugesetzt. Diese Lösung wird mit 500 ccm reinem Pinen etwa 7 Stunden sehr gut durchgerührt. Dann wird der Niederschlag auf großer Nutsche abgesaugt und in einem geräumigen Stutzen mit Benzol aufgeschlämmt. Darauf wird wieder abgesaugt, mehrfach mit Benzol nachgewaschen. Es wurde viermal in gleicher Weise Pinen umgesetzt, und die gesamte Niederschlagsmasse weiterverarbeitet.

Destilliert man das Filtrat der Benzolwäsche in einer Kolonne über Natrium, so kann man das als Ausgangsmaterial verwendete Pinen ziemlich rein wiedergewinnen; es muß das Öl vorher im Scheidetrichter mit Kalilauge durchgeschüttelt

und abgehoben werden. Das zurückgewonnene Pinen, im Linmannkolben destilliert, zeigt folgende Siedeskala:

	ohne Na frakt.	über Na frakt.
1— 30 ccm	156—158°	156—158°
30— 80 ccm	158—159°	158—159°
80—100 ccm	159—162½°	159—160°

Aus den Siedeintervallen des Pinens ist zu ersehen, daß es durch die Einwirkung der Säure nur geringe Veränderung erleidet. Es kann fraktioniert ohne Bedenken zur neuen Umsetzung verwendet werden.

b) Spaltung der Oxoniumsalze

Die mit Benzol gewaschene Niederschlagsmasse wird in einen 2 Liter-Rundkolben gebracht, unter Wasserkühlung bis zur alkalischen Reaktion (Gelbfärbung der Lösung) Kalilauge zugegeben, und schließlich Wasserdampf eingeleitet. Zunächst geht Benzol über, dann folgen die schwerer flüchtigen Öle. Diese werden abgehoben, durch Destillation bei gewöhnlichem Druck vom Benzol befreit und dann im Vakuum fraktioniert:

	g	Sdp.	d_{20}	n_D	α_D^{100}	$[\alpha]_D$
1.	65	55— 61_{24}°	0,863	1,4678	−31,9°	−37,0°
2.	16	61— 70_{22}°	0,868	1,4688	−31,1°	−35,8°
3.	19	70— 97_{22}°	0,905	1,4779	−26,2°	−29,0°
4.	17	97—105_{22}°	0,961	1,4878	−33,0°	−34,3°
5.	23	105—112_{22}°	0,9625	1,4899	−59,2°	−61,5°
6.	4	Rückstand	—	—	—	—

Aus den Konstanten geht hervor, daß Fraktion 1 und 2 größtenteils aus Pinen bestehen. Die Fraktion 5 zeigte die Reaktion auf Verbenon mit dessen pseudo-aldehydischen Eigenschaften: fuchsin-schweflige Säure wurde entfärbt und ammoniakalische Silbernitratlösung reduziert.

Zur weiteren Untersuchung wurden die Fraktionen 4 und 5 zusammengegossen, und nach der von Blumann u. Zeitschel[1]) angewandten Methode wurde zunächst das Verbenon als Sulfitverbindung isoliert. 34 g Öl der beiden hochsiedenden Fraktionen wurden mit einer Lösung von 126 g Natriumsulfit, 45 g

[1]) Blumann u. Zeitschel, Ber. 46, 1178 (1923).

Natriumbicarbonat in 360 ccm Wasser 12 Stunden geschüttelt. Das indifferente Öl wurde dann abgehoben, durch Ausäthern entfernt und im Vakuum destilliert:

25 g: Sdp. $100—118_{22}^{0}$; $d_{20} = 0{,}9615$.

Die wäßrige Lösung, die einen flockigen, weißen Niederschlag der Sulfitanlagerungsverbindung enthielt, wurde mit Soda übersättigt und durch Einleiten von Wasserdampf das abgespaltene Verbenon übergetrieben. Aus dem Destillat wurde in bekannter Weise das Semicarbazon (3 g) hergestellt, das aus verdünntem Alkohol in Form glänzender Blättchen vom Schmp. 185—190° (unscharf) krystallisierte. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem von Blumann und Zeitschel für 1-Verbenon angegebenen überein:

Verbenon-Semicarbazon:

0,1445 g Subst.: 0,3434 g CO_2, 0,1070 g H_2O.

$C_{11}H_{17}N_3O$ (207,1)	Ber. C 63,74	H 8,26
	Gef. „ 64,81	„ 8,30

Die nach der Umsetzung mit Natriumsulfit wiedergewonnenen 25 g indifferentes Öl wurden nach Blumann und Zeitschel[1]) benzoyliert. Nach Zugabe von Natriumcarbonat wurde dann Wasserdampf hindurchgeblasen, bis kein Öl mehr überging. Das im Kolben zurückbleibende Benzoat (etwa 6 g) wurde verseift.

1,4175 g Benzoat (1. Vakuum getrocknet) verbrauchten 10,5 ccm n/2-KOH; Verseifungszahl = 207,4; entsprechend einem Gehalt an Verbenolbenzoat von 94,8 %.

Der nach der Verseifung erhaltene Rohalkohol wurde im Vakuum destilliert:

1. Etwa 1 g: Sdp. $95—108_{20}^{0}$; $d_{20} = 0{,}966$; $n_D = 1{,}4873$.
2. „ 2,5 g: „ $108—111_{20}^{0}$; $d_{20} = 0{,}977$; $n_D = 1{,}4922$.

Die zweite Fraktion wurde zum Nachweis des Verbenols nach der von Kerschbaum[2]) angegebenen Methode mit 10 g Permanganat, gelöst in $^1/_2$ Liter Wasser, zur Pinononsäure oxydiert. Nachdem alles Permanganat verbraucht war, wurde ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit geschickt, der eine ge-

[1]) A. a. O.

[2]) Kerschbaum, Ber. **33**, 885 (1900).

ringe Menge unreinen Campher — anscheinend aus beigemengtem Isoborneol entstanden — mit sich führte. Die aus der angesäuerten Lösung durch Ausäthern gewonnene Pinononsäure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol richtig bei 124—128°.

Die durch die Benzoylierung nicht angegriffenen tertiären Alkohole wurden aus dem Destillat gewonnen, nachdem sie durch Wasserdampfdestillation von dem schwer flüchtigen Benzoat getrennt worden waren; das Öl wurde abgehoben und im Vakuum destilliert:

1. 2 g: Vorlauf bis $95_{18}°$.
2. 9 g: Sdp. $95—106_{18}°$; $d_{20} = 0{,}959$; $n_D = 1{,}4875$.

Die Fraktionen reagierten weder mit Natriumsulfit noch mit Semicarbazidchlorhydrat; Verbenon war also nicht mehr darin enthalten. Da der Geruch auf Terpineol schließen ließ, wurde Fraktion 2 mit Jodwasserstoffsäure geschüttelt, und Dipentendijodhydrat vom Schmp. 77—78° erhalten; auch das Phenylurethan bildete sich leicht: Schmp. 113°. Es liegt demnach α-Terpineol vor, das allerdings, nach den Konstanten der Fraktion 2 zu urteilen, verunreinigt sein muß.

Terpinyl-Phenylurethan:

0,1121 g Subst.: 0,3070 g CO_2, 0,0844 g H_2O.

$C_{17}H_{23}NO_2$ (273,2)	Ber. C 74,67	H 8,49
	Gef. „ 74,69	„ 8,44

c) Spaltung der schwer zerlegbaren Anlagerungsverbindungen

Nachdem im letzten Abschnitt die Spaltungsprodukte der Oxoniumsalze besprochen wurden, werden nunmehr die schwer zerlegbaren Anlagerungsverbindungen von Pinen an die Ferrocyanwasserstoffsäure und deren Spaltungsprodukte untersucht.

Durch schwaches Ansäuern können diese Terpenderivate aus ihrer alkalischen Lösung gefällt werden; zur Analyse wurde der Niederschlag auf dem Filter gründlich gewaschen, dann in Alkohol gelöst und nach Filtrieren dieser Lösung durch Zusatz von HCl-haltigem Wasser wieder ausgefällt; der mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde im Vakuum über Ätzkali getrocknet.

0,1573, 0,1195 g Subst.: 0,0261, 0,0199 g Fe_2O_3. — 0,1152 g Subst.: 16,8 ccm N_2 (18,5°, 770 mm).

$C_{36}H_{36}FeN_6$ (488,2)	Ber. Fe 11,44		N 17,22
	Gef. „ 11,60	11,65	„ 17,30

Die Substanz wurde mit 10 prozent. Kalilauge im Rührautoklaven $22^1/_2$ Stunden auf 160° erhitzt. Selbst diese lange Verseifungsdauer genügte nicht, die gesamte Substanz zu spalten; noch eine geringe Menge war von der Lauge nicht angegriffen.

Der Autoklaveninhalt wurde mit Wasserdampf destilliert, bis kein Öl mehr überging. Die im Kolben zurückbleibende Lauge enthielt einen schwarzen pulvrigen Niederschlag von Eisenoxyduloxyd, große Mengen ameisensaures Kalium, Terpinhydrat und, wie oben bereits erwähnt, noch etwas unveränderte Ferrocyanverbindung.

Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade eingeengt, dann mit Kohlensäure gesättigt und mit Wasserdampf destilliert; aus dem klaren Destillat konnte Terpinhydrat vom Schmelzpunkt 117° mittels festem Ätzkali ausgesalzen werden.

0,1582 g Subst.: 0,3674 g CO_2, 0,1621 g H_2O.

$C_{10}H_{22}O_3$ (190,2)	Ber. C 63,09	H 11,67
	Gef. „ 63,34	„ 11,49

d) Spaltungsprodukte

1. Terpineol und Limonen

Das aus dem Autoklaveninhalt gewonnene Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nach dem Erkalten zweimal mit Äther ausgeschüttelt; der Ätherextrakt wurde nach Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert:

1. 3 g: Sdp. $61-85_{15}$°; $d_{20} = 0{,}867$; $n_D = 1{,}4745$, $[\alpha]_D = -55{,}8$°.
2. $1^1/_2$ g: $85-98_{15}$°.
3. 4 g: $102-110_{15}$°; $d_{20} = 0{,}940$; $n_D = 1{,}4832$, $[\alpha]_D$ = etwa -20°.

Das mit der ersten Fraktion wie üblich in Eisessig dargestellte Bromid schmolz, auf Ton getrocknet, bei 97—98°, einmal aus Essigester umkrystallisiert bei 116°, und zweimal umkrystallisiert bei 124—125°; es zeigte mit Limonentetrabromid (Schmp. 104°) keine Schmelzpunktsdepression. Die Fraktion 1 erwies sich also, wie nach deren Geruch und Konstanten zu erwarten, als ein Gemisch von Limonen und Dipenten.

Limonentetrabromid:

0,1826 g Subst.: 0,3020 g AgBr.

$C_{10}H_{16}Br_4$ (455,8) Ber. Br 70,14 Gef. Br 70,38

Die Konstanten der dritten Fraktion stimmen sehr gut auf reines α-Terpineol, das auch tatsächlich nach Impfen mit festem Terpineol vom Schmp. 35° in Kältemischung zum Erstarren gebracht und durch das Urethan vom Schmp. 113° identifiziert wurde.

Terpinyl-Phenyl-Urethan:

0,1401 g Subst.: 0,3825 g CO_2, 0,1056 g H_2O.

$C_{17}H_{23}NO_2$ (273,2) Ber. C 74,67 H 8,49
Gef. „ 74,46 „ 8,45

2. Die basischen Bestandteile

Die vom Ätherextrakt getrennte schwefelsaure Lösung wurde stark alkalisch gemacht, und dann die ausgefällte Base mit Äther aufgenommen. Nach Abdampfen desselben wurde im Vakuum destilliert:

4 g: Sdp. 84—95$_{15}$°; $d_{20} = 0{,}912$, $n_D = 1{,}4807$; M.-R. = 47,8; ber. auf $C_{10}H_{19}N = 47{,}5$; $[\alpha]_D = -15{,}9°$.

0,1693 g Subst.: 0,4851 g CO_2, 0,1885 g H_2O. — 0,1210 g Subst.: 9,5 ccm N_2 (20°, 755 mm).

$C_{10}H_{19}N$ (153,2) Ber. C 78,33 H 12,53 N 9,14
Gef. „ 78,15 „ 12,48 „ 9,09

In Kältemischung schieden sich feste Bestandteile aus, die auf der Nutsche abgesaugt wurden; sie schmolzen, auf Ton getrocknet, bei 132—132½° und erstarrten bei 131°. Sie wurden aus Methylalkohol umkrystallisiert und zeigten dann nach dem Abpressen auf Ton einen Schmelzpunkt von 146° und einen Erstarrungspunkt von 144—142°. Das Gemisch mit dem aus Camphen gewonnenen Isobornylamin schmolz bei 155°. Es liegt also ein etwas verunreinigtes Isobornylamin vor.

Als Beimengung kommt wohl das isomere Isofenchylamin in Betracht, da die Molekularrefraktion des flüssigen Gemisches mit derjenigen gesättigter Amine der Formel $C_{10}H_{17}NH_2$ übereinstimmt.

Leitet man HCl in die ätherische Lösung der Basen, so fällt sofort als weißer Niederschlag das Chlorhydrat aus, das folgende Analysenwerte ergab:

0,1510 g Subst.: 0,1159 g AgCl.

$C_{10}H_{20}NCl$ (189,7) Ber. Cl 18,69 Gef. Cl 18,99

Die Umsetzung mit Phenylisocyanat geschah ebenso, wie beim Isobornylamin angegeben. Der Phenylharnstoff wurde, aus Methanol umkrystallisiert, in farblosen Nadeln erhalten, die bei 253° (unkorr.), bei 258° (korr.) unter Zersetzung schmolzen; das Gemisch mit dem reinen Phenylisobornylharnstoff Schmp. 248—249°) zeigte keine Depression: Schmp. 251°.

0,1267 g Subst.: 0,3487 g CO_2, 0,0994 g H_2O. — 0,0792 g Subst.: 7,1 ccm N_2 (19°, 757 mm).

$C_{17}H_{24}N_2O$ (272,2)	Ber. C 74,94	H 8,89	N 10,29
	Gef. „ 75,06	„ 8,79	„ 10,44

Die Einwirkung von Phenylsenföl in der beim Isobornylamin angegebenen Weise führte zu einem Phenylthioharnstoff, der in farblosen prismatischen Nadeln vom Schmp. 175½ bis 176½ (unkorr.), 178—179° (korr.) aus Methylalkohol krystallisierte. Das Gemisch mit demselben Derivat des aus Camphen erhaltenen Isobornylamins schmolz bei 179—180°, zeigte demnach keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

0,1240 g Subst.: 0,0999 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_{17}H_{24}N_2S$ (288,2) Ber. S 11,13 Gef. S 11,07

Es sei noch erwähnt, daß der Phenyl-thioharnstoff des Fenchylamins schon bei 153—154° schmilzt, diese Base demnach als Bestandteil des flüssigen Gemisches kaum in Betracht kommt.

4. Nopinen

Konstanten: Sdp. 164—165°; $d_{20} = 0{,}865$; $n_D = 1{,}4783$; $l = 1$ dm; $\alpha_D = -17{,}8°$; $[\alpha]_D = -20{,}58°$.

a) Umsetzung mit Ferrocyanwasserstoffsäure

200 g gelbes Blutlaugensalz werden in 1,4 Liter Wasser gelöst, und 302 ccm Salzsäure 1,19 zugesetzt. Diese Lösung wird mit 500 ccm reinem Nopinen etwa 7 Stunden gut durchgerührt. Dann wird der Niederschlag auf großer Nutsche abgesaugt, mit Benzol aufgeschlämmt und gewaschen und im übrigen ebenso behandelt, wie es bei dem Reaktionsprodukt des Pinens schon beschrieben worden ist.

Wenn man das Filtrat der Benzolwäsche nach dem Schütteln mit Kalilauge in einem Linmannkolben über Natrium destilliert, so gewinnt man ein Öl zurück, das, wie aus folgender Siedeskala hervorgeht, als erheblich verunreinigtes Nopinen[1]) zu betrachten ist:

1—10	ccm	162—166°	Vorlauf
10—120	„	166—168°	
120—160	„	168—169°	
160—190	„	169—171°	

Das mit der Mohrschen Wage bestimmte spezifische Gewicht zeigte keine merkliche Veränderung: $d_{20} = 0{,}864$.

b) Spaltung der Oxoniumsalze

Die durch die Benzolwäsche von unverbrauchtem Öl größtenteils befreite Substanz wurde in einen Rundkolben gebracht und nach Zusatz von überschüssiger Kalilauge mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde vom Wasser getrennt und im Vakuum destilliert.

1. 4 g: Sdp. 89—105$_{20}$°; $d_{20} = 0{,}923$; $n_D = 1{,}4800$.
2. 6 g: Sdp. 105—110$_{20}$°; $d_{20} = 0{,}940$; $n_D = 1{,}4818$; $[\alpha]_D = -46{,}0°$.

Während die erste Fraktion mit Terpenen etwas verunreinigt war, reagierte die Fraktion 2 ihren Konstanten entsprechend wie reines α-Terpineol; sie bildete nach längerem Schütteln mit konz. Jodwasserstoffsäure Dipentendijodhydrat vom Schmp. 77—78°. Das Phenylurethan schmolz richtig bei 113°.

Nach Impfen mit festem Terpineol vom Schmp. 35° war die Fraktion 2 in Kältemischung zum Erstarren zu bringen; sie zeigte folgende Analysenwerte:

0,1566 g Subst.: 0,4458 g CO_2, 0,1590 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O$ (154,1)	Ber. C 77,87	H 11,75
	Gef. „ 77,64	„ 11,38

Die Analyse des Phenylurethans ergab folgende Zahlen:

0,0832 g Subst.: 0,2294 g CO_2, 0,0632 g H_2O. — 0,1470 g Subst.: 6,5 ccm N_2 (21°, 761 mm).

$C_{17}H_{23}NO_2$ (273,2)	Ber. C 74,67	H 8,49	N 5,12
	Gef. „ 75,20	„ 8,52	„ 5,14

[1]) Nach Wallach [Ann. Chem. **368**, 8 (1909)] wird Nopinen beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure größtenteils in höher siedende (170—175°) Kohlenwasserstoffe verwandelt.

c) Spaltung der schwer zerlegbaren Terpenanlagerungsverbindungen

Die nach der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückbleibende Lauge wurde filtriert, eingeengt, und durch schwaches Ansäuern ein weißer Niederschlag gefällt, der zur Analyse wie die aus Pinen erhaltene Substanz gereinigt wurde.

0,1258 g Subst.: 18,7 ccm N_2 (24°, 761 mm). — 0,1342, 0,1453 g Subst.: 0,0224, 0,0241 g Fe_2O_3.

$C_{26}H_{36}FeN_6$ (488,2) Ber. N 17,22 Fe 11,44
Gef. „ 17,11 „ 11,67, 11,60

Aus achtmaliger Umsetzung von Nopinen mit Ferrocyanwasserstoffsäure wurden nur etwa 50 g schwer spaltbare Ferrocyanverbindungen erhalten. Sie wurden, in 10 prozent. Lauge gelöst, etwa 29 Stunden bei etwa 160° im Rührautoklaven erhitzt. Da diese lange Verseifungsdauer noch nicht ausreichte, um die Substanz quantitativ zu spalten, wurde noch weitere 8 Stunden erhitzt. Der Autoklaveninhalt wurde mit Wasserdampf destilliert; im übrigen wurde genau so verfahren, wie es bei den aus α-Pinen erhaltenen Spaltungsprodukten schon eingehend beschrieben worden ist.

Aus der Mutterlauge wurde in derselben Weise, wie oben beschrieben, Terpinhydrat vom Schmp. 116—117° gewonnen.

0,1487 g Subst.: 0,3400 g CO_2, 0,1523 g H_2O.

$C_{10}H_{22}O_3$ (190,2) Ber. C 63,09 H 11,67
Gef. „ 62,36 „ 11,48

d) Spaltungsprodukte

1. Terpineol und Limonen

Das im Vakuum destillierte Terpen–Alkoholgemisch zeigte folgende Konstanten:

1. 6 g: Sdp. 63—91$_{13}$°; $d_{20} = 0{,}865$, $n_D = 1{,}4740$; $[\alpha]_D = -72{,}8°$.
2. 5,5 g: Sdp. 91—110$_{13}$°; $d_{20} = 0{,}936$, $n_D = 1{,}4819$; $[\alpha]_D = -50{,}2°$.

Die erste Fraktion wurde eine halbe Stunde über Natrium am Rückflußkühler gekocht und dann über Natrium destilliert:

Sdp. 175—182°, $d_{20} = 0{,}851$.

Wie nach den Konstanten zu erwarten war, wurde aus dieser Terpenfraktion durch Bromierung Limonentetrabromid vom Schmp. 104° erhalten.

0,1505 g Subst.: 0,2476 g AgBr (nach Carius).

$C_{10}H_{16}Br_4$ (455,8) Ber. Br 70,14 Gef. Br 70,01

Die zweite der obigen Fraktionen wurde, um sie terpenfrei zu erhalten, nochmals destilliert:

Sdp. $104—109_{16}°$, $d_{20} = 0{,}940$.

Durch Impfen mit festem Terpineol vom Schmp. 35° war dieses Öl in Kältemischung zum Erstarren zu bringen. Das Phenylurethan schmolz richtig bei 113°.

Terpinyl-Phenyl-Urethan:

0,1407 g Subst.: 0,3849 g CO_2, 0,1063 g H_2O.

$C_{17}H_{23}NO_2$ (273,2) Ber. C 74,67 H 8,49
Gef. „ 74,61 „ 8,47

2. Isofenchylamin

Die in bekannter Weise isolierten basischen Bestandteile zeigten folgende Konstanten:

8,5 g: Sdp. $88—95_{16}°$; $d_{20} = 0{,}914$; $n_D = 1{,}4807$; M.-R. = 47,68; ber. auf $C_{10}H_{19}N = 47{,}5$; $[\alpha]_D = -40{,}5°$.

0,1474 g Subst.: 0,4218 g CO_2, 0,1638 g H_2O. — 0,1664 g Subst.: 13,3 ccm N_2 (26,5°, 760 mm).

$C_{10}H_{19}N$ (153,2) Ber. C 78,33 H 12,53 N 9,14
Gef. „ 78,04 „ 12,46 „ 9,11

Die Eigenschaften dieser Base — mit einer bemerkenswert hohen optischen Drehung — ähneln durchaus denjenigen der oben beschriebenen Amine. Als Derivate wurden in der gleichen Weise der Phenylharnstoff und der Phenylthioharnstoff dargestellt. Sie wurden einheitlich krystallin erhalten und zeigten folgende Schmelzpunkte:

Phenylharnstoff. Schmp. 253° (unkorr.), 258° (korr.) unter Zers.

0,1500 g Subst.: 0,4141 g CO_2, 0,1213 g H_2O. — 0,1731 g Subst.: 14,9 ccm N_2 (18,5°, 764 mm).

$C_{17}H_{24}N_2O$ (272,2) Ber. C 74,94 H 8,89 N 10,29
Gef. „ 75,29 „ 9,06 „ 10,13

Phenylthioharnstoff. Schmp. $172^1/_2—173^1/_2°$ (unkorr.), 175—176° (korr.).

0,1320 g Subst.: 0,1077 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_{17}H_{24}N_2S$ (288,2) Ber. S 11,13 Gef. S 11,20

Diazotierung der Base

In die ätherische Lösung von 8 g dieser Base wurde HCl eingeleitet bis zur Sättigung; das gebildete Chlorhydrat wurde abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und nach dem Trocknen in etwa 100 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden Eisessig (3 ccm) und eine konz. wäßrige Lösung von $3^1/_2$ g Natriumnitrit unter Kühlung zugegeben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich unter Gasentwicklung ein Öl ab, welches mit Wasserdampf übergetrieben, im Destillat aufgefangen, abgehoben und dann mit alkoholischer Kalilauge einige Zeit unter Rückfluß erwärmt wurde. Aus dieser alkoholischen Lösung wurde es durch Zusatz von Essigsäure und Kochsalzlösung wieder abgeschieden, abgehoben und im Vakuum destilliert:

Sdp. $105—110_{21}{}^0$; $n_D = 1{,}4813$; d_{20} = etwa 0,960.

Das Öl erstarrte bei Zimmertemperatur nicht, und die Bromierung gab folgendes Resultat:

0,200 g Terpineol rein, in Alkohol gelöst, verbrauchten 5,2 ccm Br-Lösung. — 0,200 g Öl in Alkohol gelöst, verbrauchten 1,0 ccm Br-Lösung.

Aus diesen Werten geht hervor, daß dieses Öl zwar nicht frei von Terpenen ist, aber einen gesättigten Alkohol, nämlich Isofenchylalkohol enthält, der auch durch sein Phenylurethan vom Schmp. 106—108° identifiziert werden konnte. Bertram uud Helle[1]) haben für das Phenylurethan des aktiven Isofenchylalkohols einen Schmelzpunkt von 106—107° gefunden.

Zusammenfassung

Die Einwirkung der Ferrocyanwasserstoffsäure auf bicyclische Terpene führte zu interessanten Ergebnissen, die im folgenden kurz zusammengefaßt sind:

I. 1. Die bicyclischen Terpene, Camphen, α-Pinen und Nopinen vereinigen sich mit der Ferrocyanwasserstoffsäure unter Bildung fester, sehr beständiger Verbindungen nach folgender Gleichung:

$$2\,C_{10}H_{16} + H_4FeCy_6 = (C_{10}H_{17})_2H_2FeCy_6.$$

[1]) Bertram u. Helle, dies. Journ. 61, 302 (1900).

2. Diese Verbindungen lassen sich nur spalten, wenn sie mit überschüssiger Lauge mehrere Stunden bei etwa 160° (im Autoklaven) erhitzt werden. Es entstehen dabei (neben Terpenen) Alkohole und Basen:

a) aus **Camphen**: Camphenhydrat und Isoborneol (neben Camphen) sowie Isobornylamin;
b) aus **α-Pinen**: α-Terpineol (neben Limonen) sowie Isobornylamin, verunreinigt mit Isofenchylamin;
c) aus **Nopinen**: α-Terpineol (neben Limonen), sowie Isofenchylamin.

3. Es wird angenommen, daß die Alkohole und Basen von verschiedenen isomeren Verbindungen der Ferrocyanwasserstoffsäure sich ableiten: die Alkohole entstehen durch Verseifung wahrer Ester der Ferrocyanwasserstoffsäure, die Basen bilden sich aus Verbindungen, in denen der Isobornyl- bzw. Isofenchylrest an den Stickstoff der Cyangruppen gebunden ist. Eine Trennung der Anlagerungsverbindungen ist bisher noch nicht gelungen.

Der aus Camphen entstehende Isobornylester zeigt übrigens die für alle Ester des Isoborneols charakteristischen Isomerisationserscheinungen.

II. Von der Ferrocyanwasserstoffsäure werden ferner die Autoxydationsprodukte des Pinens und das bei der Hydratation zu Terpinhydrat intermediär entstehende Terpineol als leicht spaltbare Oxoniumsalze gebunden.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. K. Stephan im Chemisch-Technischen Institut der Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. Stephan, auch an dieser Stelle für sein reges Interesse und seine stets bereitwillige Unterstützung herzlich zu danken.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

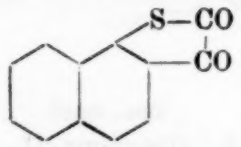
Über die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Benzo-6,7-dioxo-2,3-dihydro-2,3-thionaphthen in natronalkalischer Lösung

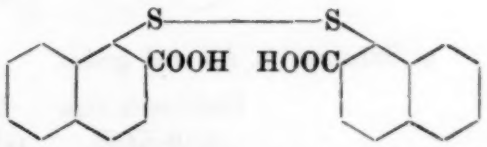
Von **R. Stollé** und **W. Badstübner**

(Eingegangen am 14. Januar 1931)

W. Geisel[1]) hat bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Thionaphthenchinon in natronalkalischer Lösung unter gelinden Bedingungen Dithiosalicylsäure erhalten. Es hat unter Aufspaltung des Thionaphthenchinonringes Abspaltung von Kohlensäure und Oxydation des Mercaptorestes die Bildung des Disulfids stattgehabt.

Ebenso verläuft die Bildung von Bis-(carboxy-2-naphthyl-1)-disulfid (II) aus Benzo-6,7-dioxo-2,3-dihydro-2,3-thionaphthen[2]) (I) in natronalkalischer Lösung durch Einwirkung von 3 prozent. Wasserstoffperoxyd.

I 

II 

Das aus Aceton oder Alkohol in feinen Nädelchen krystallisierende Disulfid schmilzt bei 156°.

0,1633 g Subst.: 0,3865 g CO_2, 0,0555 g H_2O. — 0,2545 g Subst.: 0,2869 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{14}O_4S_2$ (Mol.-Gew. 406)	Ber. C 65,02	H 3,48	S 15,76
	Gef. „ 64,57	„ 3,8	„ 15,49

Molekulargewichtsbestimmung (nach Rast)

1. 13,1 mg Subst. in 103,6 mg Campher: $\Delta = 11{,}5°$.
2. 13,8 mg „ „ 114,0 mg „ : $\Delta = 12°$.

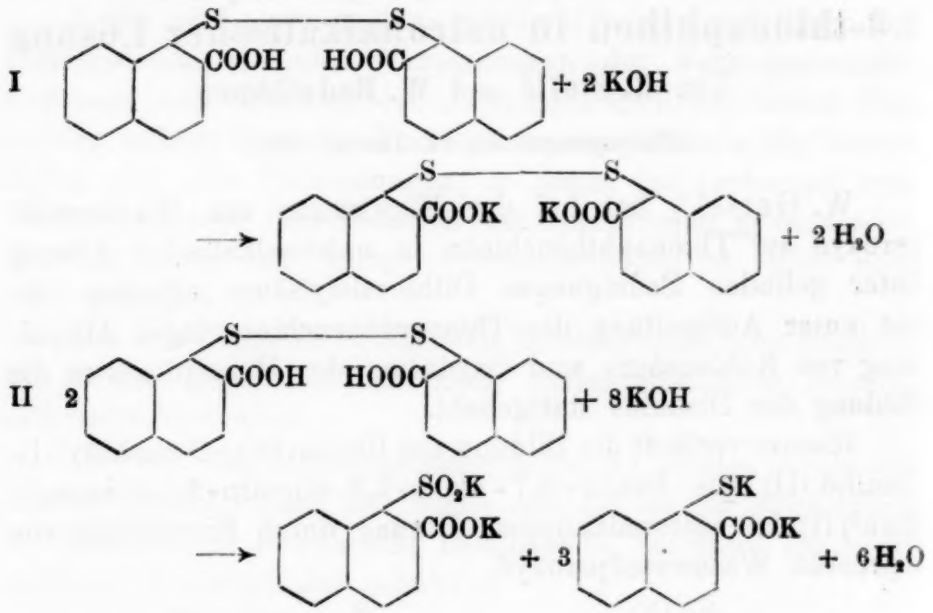
Mol.-Gew. Ber. 406 Gef. 439, 404

[1]) Über Thionaphthenchinone, Inaug.-Diss. Heidelberg, 1922.

[2]) Ber. 58, 2099 (Anm.) 1925; W. Bornheim, „Über Thionaphthenchinone", Inaug.-Diss. Heidelberg, 1920.

Nicht in Wasser, ziemlich schwer auch in heißem Alkohol, leicht in Soda und Ammoniak löslich. Kaliumpermanganatlösung wird in der Kälte reduziert.

Die Titration verläuft verschieden, je nachdem ob unmittelbar mit n/10-Alkali bis zur Neutralisation (Phenolphthalein als Indicator) oder nach Zusatz eines Überschusses von n/10-Alkali mit n/10-Salzsäure zurücktitriert wird.[1])



a) Substanz in Alkohol gelöst.

		Verbrauch ccm n/10-KOH	ber. nach Gleichung I	ber. nach Gleichung II
1.	0,1140	6,47	5,61	11,23
2.	0,1256	6,92	6,18	12,37
3.	0,1122	6,14	5,52	11,05
4.	0,1268	7,4	6,24	12,50
5.	0,1130	6,65	5,56	11,13
6.	0,1692	9,6	8,33	16,67

Aus den titrierten Proben fällt beim Ansäuern das Ausgangsmaterial wieder aus. Daß auch hierbei zum Teil Spaltung im Sinne der Gleichung II eintritt, zeigen die etwas zu hohen Werte. Das Verhältnis der gefundenen zu den berech-

[1]) R. Schiller u. R. Otto, Ber. 9, 1637 (1876); E. Fromm, Ber. 41, 3403 (1908).

neten Werten ist stets ungefähr dasselbe, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
1,15	1,12	1,11	1,18	1,19	1,15

b) 0,1126 g Subst. in heißem Alkohol gelöst und in Wasser gegossen, verbrauchten 9,41 ccm n/10-KOH.

Ber. nach Gleichung I 5,54 ccm n/10-KOH
Ber. „ „ II 11,09 „ „

c) 0,1232 g Subst. in Alkohol gelöst, heiß in Wasser gegossen und mit einem nach Gleichung II berechneten Überschuß von n/10-KOH versetzt und mit n/10-HCl zurücktitriert, verbrauchten 11,83 ccm n/10-KOH.

Ber. nach Gleichung I 6,06 ccm n/10-KOH
Ber. „ „ II 12,13 „ „

d) 0,2499 g Subst. in Alkohol gelöst, verbrauchten mit n/10-KOH bis zur Rotfärbung titriert . . . . . 14,7 ccm n/10-KOH
dann nach Zusatz von 20 ccm n/10-KOH in gut verschlossenem Gefäß und nach 3 Tagen mit n/10-HCl zurücktitriert . . . . . 8,2 „ „
nach weiteren Zusätzen von 5 ccm n/10-KOH nach 3 Tagen mit n/10-HCl zurücktitriert . . . 1,0 „ „
und 5 ccm n/10-KOH nach 4 Tagen mit n/10-HCl zurücktitriert . . . . . 0,65 „ „
Gesamtverbrauch 24,55 ccm n/10-KOH

Ber. nach Gleichung I 12,30 ccm n/10-KOH
Ber. „ „ II 24,62 „ „

Mitteilung aus dem Organischen Institut der Deutschen Hochschule Prag
(Prof. Dr. F. Wenzel)

Über ein isomeres Isoprensulfon

(2. Mitteilung)

Von **Ernst Eigenberger**

(Eingegangen am 23. Januar 1931)

Das Reaktionsbild, das vor kurzem im Zusammenhange mit der Lösung der Konstitutionsfrage des Isoprensulfones aufgerollt wurde[1]), erfährt durch die mitzuteilenden Beobachtungen eine wesentliche Erweiterung. Wie in der zitierten Abhandlung ausgeführt, konnte durch wäßrige oder alkoholische Alkalien eine Aufspaltung des Sulfones zu einer ungesättigten Sulfinsäure nicht erreicht werden. Die Verseifung des Isoprensulfones oder hiervon abgeleiteter Sulfone trat bei ihrer Oxydation in alkalischem Medium ein und lieferte Oxysulfinsäuren. Die Stuffersche Verseifungsregel scheint auch für ungesättigte Sulfone zu gelten.

In der vorliegenden Abhandlung soll über die Einwirkung von Alkalimetall auf Isoprensulfon berichtet werden, wobei sowohl ein Isomeres des Isoprensulfones, als auch eine neue Sulfonspaltung aufgefunden wurde.

Bei der Einwirkung von Kalium in nassem Äther auf Isoprensulfon wurde, neben Bildung von Kalisalzen ungesättigter Sulfinsäuren, erstmalig eine isomere Verbindung $C_5H_8O_2S$ erhalten, für die zum Unterschiede von dem bekannten, nunmehr als Isoprensulfon A zu bezeichnenden Sulfon, die Bezeichnung Isoprensulfon B bis zur Klärung der Konstitutionsfrage vorgeschlagen wird. Ihre Darstellung bzw. die Reproduktion der Versuche bereitete so lange Schwierigkeiten,

---

[1]) E. Eigenberger, dies. Journ. (2) **127**, 307 (1930); eine andere Darstellungsmethode des in der zitierten Abhandlung beschriebenen Isoprensulfones vgl. H. Staudinger, D.R.P. 506839 (1930).

als nicht der Einfluß des Lichtes auf die Umlagerung erkannt wurde. Systematische Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß die Umlagerung am besten bei Belichtung in Gegenwart von Kaliumhydroxyd erfolgt, welch letzteres hierbei rein katalytisch wirkt. Die neue Verbindung bildet, zum Unterschiede vom normalen Isoprensulfon, lange, dünne Prismen, die 14° höher schmelzen; sie ist monomolekular und stellt eine stabilere Form des Isoprensulfones vor. Eine thermische Zersetzung findet auch beim Erhitzen über 200° nicht statt, ebensowenig gelang bisher seine Rückumwandlung in Isoprensulfon A. Eine Bromaddition konnte beim Sulfon B unter keinen Bedingungen erzielt werden. Hiermit hängt auch offenbar eine gewisse Resistenz des Isomeren gegen eintretende Oxydation zusammen. Eine auch nur angenäherte Oxydationsmessung beim Titrieren mit Kaliumpermanganat, wie sie beim Sulfon A Anhaltspunkte lieferte, versagt hier. Während nämlich die Oxydation mit Permanganat träger als beim Sulfon A einsetzt, scheint es, als würde die so aufgeschlossene Menge an Sulfon B sofort weitgehend abgebaut werden.

Verseifungsversuche mit wäßrigen oder alkoholischen Laugen führten zu keinem eindeutigen Resultat; in großer Unabhängigkeit von den Versuchsbedingungen wurde nur etwa die Hälfte der angewandten Sulfonmenge gespalten. Aus der Reaktionsmasse ließ sich eine kleine Menge einer amorphen Substanz gewinnen. Das Verhalten des Sulfones B bei der Verseifung steht also im Gegensatze zu dem des Isoprensulfones A, das durch verdünnte kochende Laugen nicht angegriffen wird.

Bei Einwirkung von Alkalimetall auf Isoprensulfon A in indifferentem, wasserfreiem Lösungsmittel wird unter Aufspaltung des Sulfonringes für jedes Molekül Sulfon 1 Atom Kalium unter Bildung eines Kalisalzes gebunden. Die durch Zerlegen des gebildeten Salzes mit Mineralsäuren abscheidbare Säure addiert Brom, zeigt lebhafte Neigung zur Polymerisation und ist leicht oxydabel und zersetzlich. Ihre Salze hinterlassen bei thermischer Zersetzung Metallsulfite, das Kalisalz läßt sich durch Umsetzung mit Jodmethyl in ein Methylsulfon überführen. Die Verbindung muß somit als ungesättigte Sulfinsäure angesehen werden. Die Unbeständigkeit sowohl der freien Säure wie ihrer Derivate und Salze erschwerte die Beob-

achtungen, da kurzes Aufbewahren schon häufig schwerwiegende Veränderungen, wohl meist Polymerisationen verursachte.

Für die Einwirkung von Alkalimetall auf Isoprensulfon A in wasserfreier ätherischer Lösung ließ sich nachweisen, daß weder während der Reaktion, noch nach Wasserzugabe zu dem vom überschüssigen Kalium befreiten Reaktionsprodukt, eine Wasserstoffentwicklung oder Abspaltung von KOH stattfindet. Die Reaktion kann somit nur durch Molekülverdoppelung bei der Sprengung der Sulfonbindung erklärt werden. Eine unmittelbare experimentelle Stütze hierfür liegt im Molekulargewicht des aus dem Kalisalz gewonnenen Methylsulfones, in Übereinstimmung mit dem Reaktionsschema:

$$2\,C_5H_8O_2S + 2\,K \longrightarrow KSO_2.C_5H_8.C_5H_8.SO_2K;$$

$$KSO_2.C_5H_8.C_5H_8.SO_2K + 2\,CH_3J \longrightarrow CH_3SO_2.C_5H_8.C_5H_8.SO_2CH_3 + 2\,KJ.$$

Im Einklang hiemit stehen auch die Analysen des Calcium- und Zinksalzes. Auf den Spaltungssinn der Ringaufspaltung des Isoprensulfones durch Kaliummetall müssen die Strukturverhältnisse der SO_2-Gruppe und die Lage der Methylgruppe des Isoprenrestes von bestimmendem Einfluß sein. Es kann daher ein vorzugsweiser Verlauf der Aufspaltung des Sulfonringes in einer bestimmten Richtung vorausgesetzt werden. Dann würde die in der Hauptmenge bei einfachstem Reaktionsverlauf gebildete Sulfinsäure einer der folgenden zwei Formeln entsprechen.

I $HSO_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.CH:C(CH_3).CH_2.SO_2H$

II $HSO_2.CH_2.CH:C(CH_3).CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH_2.SO_2H$

Bei der bestehenden Schwierigkeit aus dem Sulfon B zu definierbaren, einfachen Derivaten zu gelangen, die auf die Konstitution des Sulfones Rückschlüsse zuließen, wurde die beschriebene Reaktion der Diisoprendisulfinsäurebildung auch auf das Sulfon B angewendet, das tatsächlich ebenso mit metallischem Kalium reagiert. Es bildet sich das Kalisalz einer Sulfinsäure von ähnlichen Eigenschaften, wie die der Diisoprendisulfinsäure A. Nun wurde aber bei der erwähnten Reaktion aus Sulfon A trotz völligen Wasserausschlusses das Auftreten des Isomeren B beobachtet. Da bei der Sulfonspaltung durch Kalium mit der Möglichkeit der Bildung verschiedener Sulfin-

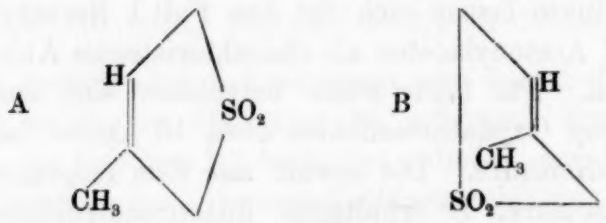
säuren aus den beiden Isomeren A und B zu rechnen ist, bei dieser Reaktion aber das Isomere B auftritt, kann also die Sulfonspaltung bei Verwendung von Sulfon A ihren Ausgang von beiden Isomeren nehmen und daher eine Mischung verschiedener Sulfinsäuren liefern.[1]) Die aus Isoprensulfon B durch Sulfonspaltung erhaltene Disulfinsäure läßt also größere Einheitlichkeit und die Möglichkeit von Rückschlüssen auf die Konstitution des Isomeren B erwarten.

Zur Untersuchung der Produkte der Sulfonspaltung bei beiden Isomeren schien der oxydative Abbau beider entsprechender diisoprendisulfinsauren Kalisalze mittels Kaliumpermanganates am geeignetsten. Bei einem Oxydationsverlauf, der dem bei der oxydativen Spaltung des Isoprensulfones A und einiger seiner monomolekularen Derivate beobachteten analog wäre, müßte nach Formel I Acetonsulfonsäure, nach Formel II Sulfoessigsäure gebildet werden. Die Heranziehung dieser Abbauprodukte zur Entscheidung der Konstitutionsfrage erwies sich aber hier als wenig aussichtsreich. Die quantitative Verfolgung der Sulfingruppenabspaltung während des oxydativen Abbaues zeigt nämlich, daß bei Anwendung von 6 Atomen O für $1\,(C_5H_8O_2SK)_2$ 40% und bei 10 Atomen O 57% des Schwefels als Schwefelsäure abgespalten wurden, daß also Sulfonsäuren nur in geringem Maße auftreten können. Es wurde daher zur Entscheidung zwischen den Formeln I und II die neben den Sulfonsäuren zu erwartenden Spaltprodukte herangezogen. Unter Voraussetzung der Erzielung einigermaßen beständiger Oxydationsprodukte lassen sich für den Fall I Bernsteinsäure, für den Fall II Acetonylaceton als charakteristische Abbauprodukte voraussagen. Für beide Fälle berechnen sich zur Erzielung eines solchen Oxydationseffektes etwa 10 Atome Sauerstoff auf 1 Mol Disulfinsäure. Die sowohl aus dem Isoprensulfon A, als aus dem Isomeren B erhaltenen diisoprendisulfinsauren Kalisalze lieferten unter den genannten Oxydationsbedingungen Schwefelsäure, Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure und ein Methylketon, das als Acetonylaceton charakterisiert wurde. Ein

[1]) Wenn die erhaltenen Disulfinsäuren A und B identisch wären, könnte der Verlauf der Sulfonspaltung des Sulfones A über das Isomere B in Erwägung gezogen werden.

Unterschied zwischen den Sulfinsäuren aus den beiden Isomeren bestand darin, daß im Falle B nur die genannten Abbauprodukte, im Falle A wenig Acetonylaceton, dafür aber Essigsäure und anscheinend etwas Weinsäure im Oxydationsprodukt vorhanden waren. Bernsteinsäure war nicht auffindbar. Die Abbauprodukte der Diisoprendisulfinsäure B sprechen im wesentlichen für deren Formulierung (nach Formel II) als eine 3,6-Dimethyloctadien-2,6-disulfinsäure-1,8. Hieraus geht hervor, daß die Lage der Doppelbindung im Isoprensulfon A und B die gleiche ist. Das Ergebnis des oxydativen Abbaues der Diisoprendisulfinsäure aus A stützt die obenerwähnte Möglichkeit, daß die Sulfonspaltung im Falle A ihren Ausgang von beiden Isomeren nimmt.

Da also die Lage der Doppelbindung in den beiden Sulfonen die gleiche ist, drängt die teilweise Verseifbarkeit des Isomeren B zur Folgerung, daß eine Isomerie in der SO_2-Gruppe die Ursache des verschiedenen Verhaltens der beiden Isoprensulfone sei. Die Möglichkeit, das Sulfon B als einfache Sulfinlactonform des Isoprensulfones aufzufassen, scheint unbefriedigend, da in diesem Falle eine vollständige Verseifung zu erwarten wäre. Eine andere Isomeriemöglichkeit läge in der Doppelbindung der Isoprensulfone begründet. Es ließe sich das Isoprensulfon A als jene Form auffassen, die bei der Darstellung aus Isopren und SO_2 die geringste Spannung zu überwinden hätte: also offenbar die Cisform. Dann könnte dem Sulfon B eine Transform zugeschrieben werden.



Eine Umlagerung des Isoprensulfones in die Transform dürfte sowohl die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung, als auch des SO_2-Restes alterieren.[1]) Die durch die Umlagerung

[1]) In dem System C.C:C.C.SO_2, das für das Isomere B und die Diisoprensulfinsäure nachgewiesen wurde, beeinflussen Änderungen im SO_2-Rest auch die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung, wie aus der

geänderten Spannungsverhältnisse könnten eine gleichartigere Verteilung der Valenzkräfte über den ganzen Sulfonring zur Folge haben, wodurch die Minderung des ungesättigten Verhaltens und Erhöhung der Stabilität der Verbindung erklärt werden könnte. Ob die Isomerie in der Anordnung der SO_2-Gruppe oder der Kohlenstoffkette begründet ist, läßt sich also bisher nicht entscheiden, wiewohl viel für die erstere Auffassung spricht.

Erfolgt die Einwirkung metallischen Kaliums auf Isoprensulfon bei Anwesenheit von Wasser oder Alkohol, machen sich neben der beschriebenen Sulfinsäurespaltung und einer beträchtlichen Abspaltung von SO_2, Reduktionswirkungen geltend, die zu einer offenbar monomeren Sulfinsäure führen. Das über das Calciumsalz gereinigte Gemisch der Kalisalze der erhaltenen Sulfinsäuren lieferte bei oxydativem Abbau mit Permanganat Aceton. Dies beweist die Anwesenheit einer Gruppierung $C:C(CH_3).CH_3$ und spricht für die Existenz einer Sulfinsäure $HSO_2.CH_2.CH:C(CH_3).CH_3$, die durch reduzierende Sulfonspaltung neben der vorherrschenden Disulfinsäure entstanden sein dürfte. Auch diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit dem oben nachgewiesenen Spaltungssinn der Sulfonspaltung durch Kalium.

Die Diisoprendisulfinsäure, mit welcher, soweit ersichtlich, die erste ungesättigte Sulfinsäure beschrieben wurde, zeigt einen schwächeren Säurecharakter und geringere Bindungsfestigkeit des Schwefeldioxydes als Oxy- und Oxosulfinsäuren, die sich vom Isoprensulfon ableiten lassen. Letztere waren aus ihren Alkalisalzen durch verdünnte Mineralsäuren nur zum Teile in Freiheit zu setzen und gaben bei Oxydation die Sulfonsäuren ohne bedeutende Abspaltung von Schwefelsäure. Im Gegensatze hierzu ist, wie schon erwähnt, die Diisoprendisulfinsäure eine schwache, unbeständige Säure. Die alkalische Oxydation greift sowohl an den Doppelbindungen, als auch z. T. an den Bindungsstellen der Sulfingruppen an.

Erscheinung hervorgeht, daß die Diisoprendisulfinsäure weit lebhaftere Bromaddition zeigt als das aus ihr gewonnene Dimethyldiisoprendisulfon. Es ist umgekehrt anzunehmen, daß strukturelle Änderungen in der Kohlenstoffkette auf den Zustand des SO_2-Restes von Einfluß sind.

Experimenteller Teil

Isomere Verbindung $C_5H_8O_2S$ (Isoprensulfon B)

Aus einer großen Versuchsreihe über die Einwirkuug von Kalium auf Isoprensulfon A in wasserhaltiger, ätherischer Lösung, wobei Isoprensulfon B in wechselnden Mengen auftrat, mußte auf einen Einfluß des Lichtes bei der Bildung des Isomeren B geschlossen werden. Belichtungsversuche mit Bogenlicht (Dochtkohlen mit Eisenfüllung) oder Sonnenlicht bewiesen die Vermutung. Es wurde festgestellt, daß die Belichtung einer Lösung von Isoprensulfon keine Veränderung hervorruft, wenn nicht Alkalihydroxyd anwesend ist. Ein Alkaliverbrauch findet nicht statt. Zur Darstellung wurde 1 g Isoprensulfon in 10 ccm n/2-wäßriger oder alkoholischer Kalilauge gelöst, etwa 20 Minuten in einer Quarzeprouvette dem Lichte einer starken Bogenlampe ausgesetzt. Nach Neutralisieren gegen Phenolphthalein wurde zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol extrahiert. Die aus der alkoholischen Lösung erhältlichen Rohkrystalle wurden durch wiederholtes Umkrystallisieren aus warmem Äther gereinigt. Es waren lange, feine Nadeln vom Schmp. 77,5—78° erhältlich. Nach Erhitzen bis 210°, wobei weder merkliche Zersetzung noch Destillation stattfand, Schmp. 79°. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol usw., in Äther schwerer als Sulfon A.

5,829 mg Subst.: 9,653 mg CO_2, 3,203 mg H_2O. — 3,943 mg Subst.: 6,950 mg $BaSO_4$.

1,360, 0,870 mg Subst. in 5,935, 10,238 mg Campher, $\Delta = 56$, 20,5°. 0,5383 g Subst. in 19,865 g Phenol, $\Delta = 1{,}59°$.

$C_5H_8O_2S$ (132)	Ber. C 45,4	H 6,1	S 24,2
163, 160, 129[1])	Gef. „ 45,2	„ 6,1	„ 24,2

Isoprensulfon B bildet mit Sulfon A beim Umkrystallisieren unter Umständen ein bei etwa 30° schmelzendes Gemisch. Ein mechanisches Gemisch gleicher Teile beider Isomeren zeigt den gleichen Schmelzpunkt und ist wohl angenähert als eutektisches Gemisch aufzufassen. Die Trennung kann durch Umkrystallisieren aus Wasser bewirkt werden.

---

[1]) Das zu hohe Molekulargewicht in Campherlösung scheint nicht auf Assoziation zu beruhen, eher auf Polymerisation, wie die Schmelzpunktserhöhung des Sulfones B nach Erhitzen über 200° andeutet.

Eine Bromaddition an Sulfon B gelingt weder bei Belichtung mit reinem Brom, noch bei 100° im Einschlußrohr.

Verseifung von Sulfon B

1. Mit n/1-wäßriger Kalilauge 20 Minuten am Rückfluß gekocht. Schon bei Siedebeginn trat eine geringfügige, flockige Abscheidung auf, die sich nach Filtration als aschefrei erwies. Die Substanz war löslich in Alkohol, unlöslich in wäßrigem Alkali. Nach allen Verseifungsversuchen konnte aus der Reaktionsmasse unverändertes Sulfon B isoliert werden.

0,414 g Subst.: 10 ccm n/1-KOH : 1,53 ccm n/1-KOH verbraucht.
1 Mol $C_5H_8O_2S$: 0,5 Mol KOH.

2. n/1-alkoholische Kalilauge, 2 Stunden gekocht. Die amorphe Substanz blieb braun gelöst.

0,2485 g Subst.: 10 ccm n/1-KOH : 1,21 ccm n/1-KOH verbraucht.
1 Mol : 0,63 Mol KOH.

3. n/10-wäßrige Kalilauge, 20 Minuten gekocht, klare Lösung.

0,1085 g Subst. 10 ccm n/10-KOH : 0,37 ccm n/1-KOH.
1 Mol : 0,45 Mol KOH.

4. n/10-wäßrige Kalilauge, 2 Stunden gekocht, flockige Abscheidung.

0,2165 g Subst.: 25 ccm n/1-KOH : 0,7 ccm n/1-KOH.
1 Mol : 0,43 Mol KOH.

Oxydation von Sulfon B
(1 Atom O pro Mol $C_5H_8O_2S$)

0,53 g Sulfon wurde langsam, unter Eiskühlung nach Zusatz von etwas Kaliumbicarbonat mit 12 ccm n/1-Permanganatlösung oxydiert, das stark sulfathaltige Filtrat der Reaktionslösung zur Trockne verdampft und mit kaltem Alkohol extrahiert. Der alkoholische Extrakt aus Äther umkrystallisiert, lieferte 0,15 g unverändertes Sulfon B, d. i. etwa 28%. Aus dem Rückstand wurde durch heißen Alkohol keinerlei krystallisierbare Substanz ausgelöst.

Isoprensulfinsäuren

I. Einwirkung von Kalium in trockenem Äther

(Bildung der 3,6-Dimethyloctadien-2,6-disulfinsäure-1,8)

1. Diisoprendisulfinsäure A.

Eine Lösung von 1 g Isoprensulfon A in 25 ccm absolutem Äther wurde mit 1 g frisch gepreßtem Kaliumdraht bei Feuchtigkeitsausschluß 2 Stunden unter Rückfluß in schwachem Sieden gehalten. Das Kalium überzog sich mit einer lockeren, weißen Kruste. Durch Drücken mit einem Glasstab ließ sich der Beschlag vom Kalium ablösen, worauf der unveränderte Kaliumdraht entfernt wurde. Der Bodensatz wurde durch Dekantieren und Waschen mit absolutem Äther gereinigt und im Vakuum bei Feuchtigkeitsausschluß 10 Minuten bei 100° getrocknet. Das erhältliche, häufig rein weiße Kalisalz ist äußerst hygroskopisch. In der ätherischen Lösung wurden, auch bei Arbeitsweise unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß und schwachem künstlichen Licht, im Endstadium der Reaktion geringe Mengen Sulfon B aufgefunden.

13,200 mg Subst.[1]): 6,768 mg K_2SO_4.

$C_{10}H_{18}O_4S_2K_2$ (342) Ber. K 22,9 Gef. 23,1

Beim längeren Stehen verliert das Kalisalz, offenbar zufolge Polymerisation, ähnlich wie seine Lösungen beim längeren Erhitzen, teilweise die Löslichkeit in Alkohol und sogar in Wasser. Das Kalisalz reagiert gegen Phenolphthalein neutral, nach längerer Einwirkung des metallischen Kaliums schwach alkalisch. In diesem Falle wurde beim Ansäuern das Auftreten von Schwefelwasserstoff beobachtet.[2])

Zur Gewinnung der freien Sulfinsäure wurde das Kalisalz in wenig Wasser gelöst, mit 2n-Schwefelsäure versetzt. Die gebildete Emulsion wurde mit Essigester ausgeschüttelt, über

---

[1]) Gewichtskonstant getrocknet.

[2]) Dieser kann nach folgendem Reaktionsschema gebildet worden sein: $SO_2 + 6K \longrightarrow K_2S + 2K_2O$. Zum Beispiel verbrauchten 1,3 g Subst. 0,4 ccm n/1-HCl zur Neutralisation gegen Phenolphthalein. Also schätzungsweise 0,003 g S, d. i. 1% des Schwefels als Sulfid.

Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im lebhaften CO_2-Strom bei etwa 50° abgeblasen. Die zurückbleibenden öligen Sulfinsäuren haben einen schwachen stechenden Geruch und sind äußerst reaktionsfähig und unbeständig. Am auffallendsten ist ihr Polymerisationsvermögen, das durch Licht und Sauerstoff stark vermehrt wird, wie Vergleichsproben in ätherischer Lösung mit und ohne Luftausschluß zeigten. Die Polymerisate lassen sich als 2 Typen beschreiben: 1. ein ätherunlösliches essigesterlösliches Öl, 2. eine weiße amorphe Substanz, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Bei Bildung der letzteren im Lichte wurde das Auftreten von SO_2 beobachtet, die Produkte dürfen also nicht als reine Polymerisate aufgefaßt werden. Amorphe Abscheidungen wurden auch aus dem Kalisalz erhalten, wenn es alt oder einige Zeit erwärmt war. Die Analyse eines Produktes vom Typus 2, aus freier Sulfinsäure bei Luftzutritt erhalten, spricht für dessen Uneinheitlichkeit.

4,623 mg Subst.: 6,210 mg $BaSO_4$.

Gef. S 18,5.

Die frische, ätherlösliche Sulfinsäure reagiert auch in verdünnter Lösung sehr lebhaft mit Brom. Das Bromadditionsprodukt ist seiner Unbeständigkeit wegen für Untersuchungen ungeeignet, da es unter Verharzung und Schwärzung HBr abspaltet. Aus Polymerisaten vom Typus 1 ist ein festes Bromid erhältlich, das seiner Unlöslichkeit und der Undefinierbarkeit der Ausgangssubstanz wegen nicht untersucht wurde.

Zur Überführung in das Calciumsalz wurden die aus dem Essigesterextrakt erhaltenen Sulfinsäuren in wäßriger Lösung mit überschüssigem Calciumcarbonat umgesetzt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser weiße Krystalle von unklarer Krystallform.

4,360, 4,863 mg trockne Subst.: 0,270 mg H_2O, 1,921, 2,172 mg $CaSO_4$.

$C_{10}H_{16}O_4S_2Ca$ (304) Ber. Ca 13,16 Gef. Ca 12,96, 13,14 1,0 Mol H_2O

Das Zinksalz wurde durch Umsetzung der freien Sulfinsäure mit Zinkoxyd gewonnen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren weißes Krystallpulver, das bei 70—75° schmilzt. Beim

Trocknen bis 65° wurden 1,85 Mol, bis 95° 2,1 Mol H_2O abgegeben. Die trockene Substanz ist sehr hygroskopisch.

4,550 mg trock. Subst.: 6,020 mg CO_2, 2,083 mg H_2O, 1,137 mg ZnO.

$C_{10}H_{16}O_4S_2Zn$ (329)	Ber. C 36,4	H 4,9	Zn 19,9
	Gef. „ 36,1	„ 5,1	„ 20,0

Um zu konstatieren, ob beim Eintritt des Kaliums in das Isoprensulfon etwa eine Wasserstoffabspaltung stattfindet, wurde die Reaktion im trockenen, CO_2-freien Luftstrom vorgenommen. Die Ätherdämpfe wurden mit Schwefelsäure ausgewaschen, hiernach der Gasstrom über glühendes Kupferoxyd geleitet und gebildetes H_2O und CO_2 absorbiert; letzteres rührt aus dem Äthergehalt des Luftstromes her. Das Kohlensäuregewicht ermöglicht also die Korrektur des gefundenen Wasserstoffwertes.

1 g Isoprensulfon + 2 g Kalium: 0,0215 g H_2O, 0,0025 g CO_2,
also aus Äther . . . . . : 0,0013 g H_2O

0,0202 g H_2O

1 Mol $C_5H_8O_2S$: 0,29 Atome H.

Dimethyldiisoprendisulfon

Trockenes diisoprendisulfinsaures Kalium wurde in konz. methylalkoholischer Lösung mit einem Überschuß an Jodmethyl 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Der rasch zur Trockne verdampfte Rückstand gab, mit Äther extrahiert, ein gelbliches dickflüssiges Öl, das weder durch Alkalien, noch durch Jodwasserstoffsäure verseifbar war. Aus seiner Lösung in Alkohol, Äther, Benzol usw. schieden sich beim Stehen Flocken eines weißen unlöslichen Polymerisates ab. Das vom Polymerisat durch rasches Umlösen aus Äther befreite Dimethyldisulfon reagierte in unverdünntem Zustande mit einem Bromüberschuß unter Erwärmung. Als Reaktionsprodukt resultierte ein zähes Öl, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Eine frisch dargestellte, vakuumtrockene Probe des Disulfones wurde zur Molekulargewichtsbestimmung in Campher verwendet. Das gebildete Polymerisat ist in Campher unlöslich und macht sich durch eine auftretende Trübung der Campherlösung bemerkbar. Bei Mikrodestillation des Dimethyldisulfones

bei 13—14 mm ging bei 130—140° ein farbloses Öl über, während etwa die Hälfte als gelatinöser, halbfester Rückstand zurückblieb. Das Destillat erstarrte nicht in der Kälte und war weder durch Säuren, noch durch Alkalien verseifbar.

4,049 mg Subst.: 8,085 mg $BaSO_4$. — 1,715 mg Subst. in 13,005 mg Campher, $\Delta = 17{,}5°$.

$C_{12}H_{22}O_4S_2$ (294) Ber. S 21,8 Gef. S 22,0

Aus dem Destillierrückstand wurde durch Auswaschen mit Alkohol ein weißes Polymerisat erhalten, das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

6,382 mg Subst.: 9,849 mg $BaSO_4$.

$(C_{12}H_{22}O_4S_2)_x$ Ber. S 21,8 Gef. S 21,2

Oxydation und Schwefelsäurebildung
6 Atome O pro Mol $C_{10}H_{16}O_4S_2K_2$

100 ccm einer wäßrigen Lösung des diisoprendisulfinsauren Kaliums wurden mit 30 ccm n/10-Permanganatlösung bei 20° oxydiert. Ein Überschuß von 2 ccm Permanganat blieb dann 2 Minuten bestehen. Die gebildete Schwefelsäure wurde nach Zusatz von konz. HCl in starker Verdünnung gefällt.

0,051 g Kalisalz: 0,028 g $BaSO_4$.

1 Mol $C_{10}H_{16}O_4S_2K_2$: 2 × 0,4 Atome S als H_2SO_4.

Oxydativer Abbau

1,23 g trockenes Kalisalz wurden, in 25 ccm Wasser gelöst, tropfenweise mit 120 ccm n/1-Permanganatlösung unter schnellem Rühren und Eiskühlung oxydiert (10 Atome O pro Mol). Nach beendeter Reaktion wurde die filtrierte Lösung abdestilliert. Das Destillat zeigte Jodoformreaktion, enthielt kein Aceton und lieferte mit Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat sehr wenig eines in gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Semicarbazones vom Schmp. 225—226°. Mit p-Nitrophenylhydrazin in essigsaurer Lösung entstanden orangerote Flocken, die nach Waschen mit Alkohol unscharf bei 210° schmolzen. Die Derivate stimmen in ihren Schmelzpunkten mit denen des Acetonylacetons überein.[1]) Der Destillierrückstand wurde mit

[1]) Vgl. K. Auwers u. M. Hessenland, Ber. 41, 1826 (1908).

verdünnter Schwefelsäure abdestilliert, wobei Ameisensäure und Essigsäure übergingen. Der Rückstand wurde in völlig neutraler Lösung mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag bestand bloß aus Silberoxalat, bernsteinsaures Silber war nicht vorhanden. Im eingeengten Filtrat konnten nach Ausfällung des Silbers für Weinsäure typische Reaktionen (Kaliumbitartrat, Silberbitartrat) erzielt werden.

2. Diisoprendisulfinsäure B

Das Sulfon B gibt bei Einwirkung von Kalium in trockenem Äther, in der gleichen Weise wie beim Sulfon A beschrieben, ein Kalisalz einer Sulfinsäure, vom Verhalten der oben beschriebenen Säure.

Oxydation und Schwefelsäurebildung

Die Bestimmung der abgespaltenen Schwefelsäure wurde in völlig gleicher Arbeitsweise wie bei dem Kalisalz der Diisoprendisulfinsäure A ausgeführt.

1. 6 Atome O pro Mol $C_{10}H_{10}O_2S_2K_2$

0,053 g Kalisalz: 0,025 g $BaSO_4$.
1 Mol: $2 \times 0{,}38$ Atome S als H_2SO_4.

2. 10 Atome O pro Mol

0,053 g Kalisalz: 0,0425 g $BaSO_4$.
1 Mol: $2 \times 0{,}58$ Atome S.

Oxydativer Abbau

1,19 g diisoprendisulfinsaures Kalium aus Sulfon B wurde wie oben beschrieben mit 117 ccm n/1-Permanganatlösung oxydiert und in gleicher Weise aufgearbeitet. Aus dem Destillat wurde das Methylketon als Semicarbazon vom Schmp. 223,5° gewonnen, das nach Erhitzen mit absoluter Ameisensäure und Fällung mit Wasser bei 242° schmolz.[1]) Mit p-Nitrophenylhydrazin wurde das oben beschriebene Dihydrazon erhalten. Im Destillierrückstand waren nur Ameisensäure und Oxalsäure, nicht aber Bernsteinsäure oder Weinsäure nachweisbar.

---

[1]) Überführung in N-Ureo-α-α'-Dimethylpyrrol vom Schmp. 245° nach E. Blaise, Compt. rend. **172**, 221 (1921).

II. Einwirkung von Kalium in feuchtem Äther

5 g Isoprensulfon A in 100 ccm mit Wasser gesättigtem Äther gelöst, wurden mit 2 g in Streifen zerschnittenen, metallischen Kaliums versetzt. Sobald die Reaktion nachließ, wurde mit 1 ccm Alkohol und derart tropfenweise mit Wasser versetzt, daß nach etwa $1^1/_2$ Stunden alles Kalium gelöst war. Es hatte sich eine wäßrige Schicht abgesetzt, welche die Kalisalze der Sulfinsäuren neben Kaliumsulfit und Sulfid enthielt. Das Auftreten letzterer steht mit der Bildung entschwefelter Produkte in Zusammenhang, die als neutrale und teils höhermolekulare Substanzen vorliegen. Die abgetrennte wäßrige Schicht wurde mit verdünnter Schwefelsäure eben angesäuert und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Aus den ätherischen Lösungen ließen sich, wenn bei hellem Tageslicht gearbeitet worden war, geringe Mengen des Sulfones B isolieren. Die wäßrige Lösung der Alkalisalze wurde eingeengt, nach Filtration zur dicken Syrupkonsistenz verdampft und mit absolutem Alkohol gefällt. Das so von Polymerisationsprodukten gereinigte, in Lösung befindliche Kalisalz wurde am Wasserbad und schließlich im Vakuumexsiccator vom Alkohol befreit.

Da die Eigenschaften des Produktes, das keineswegs einheitlich war, eine Abscheidung eines reinen Kalisalzes aussichtslos erscheinen ließen, wurde es in das Calciumsalz verwandelt, welches umkrystallisiert werden konnte.

3,622 mg Subst.: 1,576 mg $CaSO_4$.

$C_{10}H_{20}O_4S_2Ca$ (308)	Ber. Ca 12,96	
$(C_5H_9O_2S)_2Ca$ (306)	„ „ 13,06	
$C_{10}H_{16}O_4S_2Ca$ (304)	„ „ 13,16	Gef. Ca 12,8

Die Analyse spricht für den Eintritt einer Reduktion bei der Bildung der Sulfinsäuren, und zwar entweder nach erfolgter Sulfonspaltung unter Bildung hydrierter Diisoprendisulfinsäuren, oder bei der Sulfonspaltung selbst unter Bildung einer 3-Methylbuten-2-sulfinsäure-1. Da die Analyse beide Möglichkeiten zuläßt, wurde ein oxydativer Abbau der fraglichen Substanz ausgeführt. Das Auftreten von Aceton als Abbauprodukt spricht für die Anwesenheit der Sulfinsäure $CH_3 . C(CH_3) : CH . CH_2 . SO_2H$.

1 g des sulfinsauren Calciumsalzes wurde in heißer Lösung mit Kaliumcarbonat umgesetzt und filtriert. Unter anfänglicher Eiskühlung wurde die Lösung des erhaltenen Kalisalzes mit 80 ccm einer n/1-Lösung von Kaliumpermanganat (8 Atome O pro Mol $C_{10}H_{18}O_4S_2Ca$) unter Rühren langsam oxydiert. Das Filtrat war gegen Permanganat recht beständig und reagierte alkalisch. Die durch Destillation des oxydativen Aufschlusses erhaltenen ersten Destillatanteile wurden redestilliert. Der Vorlauf zeigte Jodoformreaktion und ließ durch Bildung geringer Mengen Dibenzalaceton vom Schmp. 111° Aceton nachweisen.

Zur Kenntnis der halogenierten Nitro-phenole

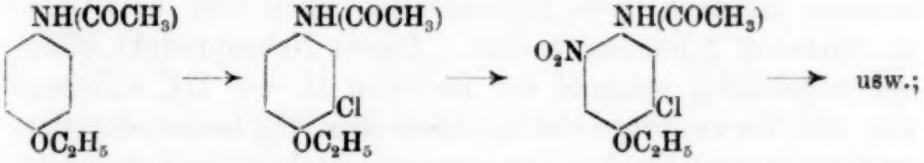
(II. Mitteilung)

Darstellung von 2-Chlor-3-nitro-phenol aus Phenacetin

Von **H. van Erp**

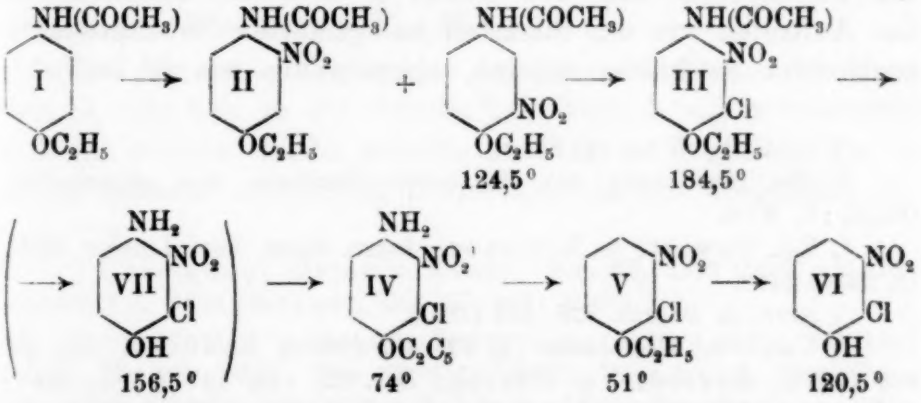
(Eingegangen am 5. Februar 1931)

In der I. Mitteilung[1]) wurde (S. 22 und 34) ein von mir ausgearbeiteter, jedoch resultatlos verlaufener Versuch zur Erreichung des in der Überschrift genannten Zieles beschrieben; Phenacetin wurde chloriert, das Produkt sodann nitriert:



es resultierten mithin Derivate des 2-Chlor-*5*-nitro-phenols, also nicht die verlangten.

Seitdem hat es sich herausgestellt, daß man jene beiden Substitutionen einfach in der Reihenfolge miteinander zu vertauschen braucht, um nachher das gewünschte Ziel zu treffen:



Die Durchführung dieses Reaktionsschemas fand im großen ganzen nach den in der I. Mitteilung erwähnten Arbeitsweisen

[1]) I. Mitteilung: dies. Journ. [2] 127, 20 (1930).

statt; nachdem aber Vorversuche ihre Brauchbarkeit dargetan hatten — vermöge der Identität der Verbindung V mit einer früher dargestellten[2]), diese Struktur zweifellos besitzenden Verbindung (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt) — wurden weit größere Materialmengen als früher in Arbeit genommen. Infolgedessen blieben auch mitentstehende Nebenprodukte nicht mehr unbemerkt, sondern konnten gefaßt werden.

So wurde bei der Darstellung von II mittels 15 prozent. Salpetersäure bei Raumtemperatur eine durchaus nicht zu vernachlässigende Menge von 2-Nitro-phenacetin[3]) — der theoretischen Ausbeute nach 12%, vom erhaltenen Rohprodukte 13,5%[4]) — gewonnen; die gegenteilige Behauptung von Autenrieth und Hinsberg[5]) wird hierdurch widerlegt.

Sodann gelang es bei der Reinigung von III eine ihm beigemengte, chlorreiche, ziemlich beständige Substanz abzutrennen, die nach ihren Eigenschaften einen Teil ihres Chlors an Stickstoff gebunden enthält. Dieses Nebenprodukt bildete sich regelmäßig während der Reaktion II → III, anderseits war die Verwendung von reichlich dem $1^1/_2$ fachen der theoretischen Quantität des Chlorierungsmittels nötig, um bei befriedigender Ausbeute an III einen unverbrauchten, schwer vollständig zu entfernenden Rest von II zu vermeiden.

Beiläufig sei an dieser Stelle bemerkt, daß, soviel mir bekannt ist, keiner der Autoren, die über die Halogenierung des Phenacetins und des Acetyl-p-anisidins berichteten[6]), das Auftreten von am Stickstoff halogenierten Nebenprodukte beobachtet zu haben scheint, ebensowenig wie ich selbst.[7])

---

[2]) A. a. O., S. 24, 22, 28.

[3]) Zur Bezifferung der Phenacetin-Derivate: hier allenthalben OC_2H_5 : 1, N : 4.

[4]) Vgl. Fawcett u. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1927, II, 2416, 2420.

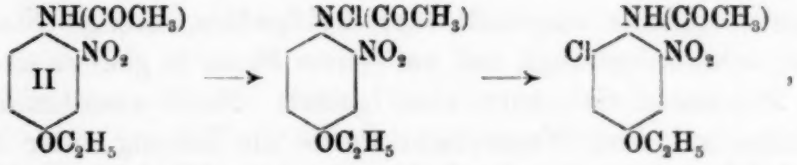
[5]) Arch. d. Pharm. 229, 458 (1891).

[6]) Vaubel, dies. Journ. [2] 52, 417 (1895); Hodurek, Ber. 30, 478 (1897); Reverdin u. Düring, Ber. 32, 155, 157 (1899); Bargellini und Mitarbeiter, Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [6] 8, 590 (1928); 11, 489, 674, 675 (1930); Gazz. chim. Ital. 59, 29 (1929); 60, 569 (1930); Bureš und Mitarbeiter, Chem. Zentralbl. 1929 I, 2639; 1930 II, 2775; die letzten beiden Originalabhandlungen waren mir nicht zugänglich.

[7]) I. Mitteilung, S. 35.

Einstweilen wäre diese Sachlage auf die bekannte Tendenz der Nitrogruppe zur Stabilisierung von am Stickstoff halogenierten Substanzen zurückzuführen[8])

Nun erweckte jener Befund doch wieder einige Unsicherheit in bezug auf die tatsächliche Stellung des Chlors in den, wie erwähnt, bloß vorläufig untersuchten Schemagliedern III, IV und V. Denn, falls während der Reaktion II → III die Bildung einer am Stickstoff chlorierten Substanz der Chlorierung im Kern — nicht, wie vorderhand angenommen wird, nur gefolgt, sondern — als unumgängliche Zwischenstufe schon vorhergegangen wäre, dann müßte diese Reaktion, der allbekannten, als ausnahmslos betonten Regel[9]) gemäß, folgendermaßen verlaufen sein:



und es hätte mithin[10]) nachher nicht V resultiert, sondern sein Isomeres, das 5-Chlor-3-nitro-phenetol. Weil nun diese Verbindung in der Literatur fehlt, schien ihre Darstellung geboten, um die Gültigkeit des im Eingange bezeichneten Schemas nachzuprüfen und unter Ausschluß der soeben erörterten Eventualität außer Frage zu stellen. Das neue Phenetol schmolz bei 47°, zwar bloß 4° niedriger als V, es zeigte jedoch mit diesem den Mischschmp. 26—35°.

Daß die dritte Möglichkeit des Chloreintrittes in den Kern von II, nämlich in die 6-Stelle[3]), anfänglich schon unberücksichtigt bleiben durfte, erhellte aus einem Vergleich der in jenem Schema vermerkten Schmelzpunkte mit denjenigen der

---

[8]) Chattaway, Orton u. Evans, Ber. **33**, 3058 (1900); Goldschmidt u. Strohmenger, Ber. **55**, 2451 (1922).

[9]) Chattaway u. Orton, Journ. chem. Soc. London **75**, 1048 (1899); **77**, 134 (1900); Ber. **32**, 3576 (1899); Blanksma, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **21**, 283 (1902); Goldschmidt u. Strohmenger, Ber. **55**, 2452 (1922).

[10]) Es wird noch genauer untersucht werden, ob im vorliegenden Fall das Chlor von III ein vom Stickstoff losgelöstes, trotzdem in die *meta*-Stelle (zum N) gewandertes Chloratom ist.

gleichbezifferten Glieder des analogen Schemas auf S. 34 der I. Mitteilung.

Versuche[11])

I → II. Nicht mehr auf der Maschine[12]), sondern nur sehr oft mit der Hand[5]) wurde das Phenacetin (179—358 g) mit 15 prozent. Salpetersäure (2 bzw. 4 Liter) während 7 Stdn. geschüttelt; Reaktionswärme wurde nicht oder kaum wahrgenommen. Das gelbe Rohprodukt wurde scharf abgesaugt, gewaschen — in dem sauren Filtrate bewirkte Wasser keinen weiteren Niederschlag — und an der Luft getrocknet: 93 %. Einmal aus siedendem Alkohol krystallisiert: 73 % II, sattorange Nädelchen vom Schmp. 103°. Das Filtrat wurde mittels Wassers vollends ausgefällt, der hellgelbe, breiige Niederschlag scharf abgesaugt, und auf freiem Feuer in gelinde siedender 20 prozent. Salzsäure eben gelöst. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Lösung unter kräftigem Schwenken schnell gekühlt, von den ausgefallenen feinen weißen Krystallen (siehe unten) abgesaugt, mit der gleichen Säure gründlich ausgewaschen, und durch Ammoniak neutralisiert; der gebildete rote Niederschlag zeigte, aus Alkohol umgelöst, den Schmp. 112° und lieferte nach dem Erwärmen mit Acetanhydrid und etwas Natriumacetat und Ausfällen mit Wasser noch 4—5 % II. Die Gesamtausbeute an 3-Nitro-phenacetin beziffert sich demnach auf reichlich 77 %.

2-Nitro-phenacetin.[3]) Wurde das zu allererst bei der Umlösung des Rohproduktes erhaltene alkoholische Filtrat sehr vorsichtig mit kleinen Mengen Wasser gemischt, so krystallisierten allmählich zu Kugeln vereinigte Nadeln von hellgelblich weißer Farbe aus, die ein Hydrat des 2-Nitrophenacetins darstellten. Sehr bald jedoch gesellten sich diesen Gebilden die orangefarbenen Nadeln der 3-Nitroverbindung bei und wuchsen in die Kugeln hinein, ein ebenso schwierig mechanisch, wie durch Umlösen zu trennendes Gemenge. Deshalb

[11]) Bezüglich Schmelzpunkten und Ausbeuten vgl. I. Mitteilung, S. 22, Fußnote.

[12]) I. Mitteilung, S. 31, zweimal statt: „6 Stunden" lies jedesmal: „3 Stunden".

wurde hierzu die oben angeführte Trennungsmethode zur Anwendung gebracht; sie genügte den Anforderungen, zumal der unvermeidliche Materialverlust kaum 5% des Gemenges — etwa 4% der theoretischen Ausbeute — betrug. Die oben erwähnten weißen Krystalle, die Salzsäureverbindung des 2-Nitrophenetidins, wurden mittels Acetanhydrids und wasserfreien Natriumacetats reacetyliert, durch Wasser ausgefällt, aus siedendem Wasser umkrystallisiert und an der Luft getrocknet: mikroskopisch dünne, sehr spitze, größtenteils gekrümmte und stark verfilzte Nädelchen von hellgelblich weißer Farbe; in der Wärme verlieren sie schnell Wasser.

1,1948 g Subst.: 0,0885 g Verlust bei 105°.

$C_{10}H_{12}O_4N_2 + 1H_2O$ Ber. H_2O 7,44 Gef. H_2O 7,41.

Einen bestimmten Schmelzpunkt zeigt dieses Hydrat nicht; bei etwa 90° fängt es zu sintern an und ist bei etwa 112° geschmolzen, offenbar unter Dissoziation. Gleichwie bei 105° verliert es im Kalk- oder Schwefelsäurevakuum schnell alles Krystallwasser. Die wasserfreie Verbindung, aus Alkohol, schmolz konstant bei 124,5°.

0,2074 g Subst.: 23,0 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{10}H_{12}O_4N_2$ Ber. N 12,50 Gef. N 12,61.

Aus langsam verdampfendem Alkohol: große, gelbe, glänzende, fast kubische Krystalle. In der Luft, schneller nach Überschichten mit Wasser, verlieren sie ihren Glanz, trüben sich durch und durch, und verwandeln sich als Pseudomorphosen in das hellgelblich weiße Hydrat. Das schnell aus heißem Alkohol krystallisierte feine Mehl ist gelb mit kaum wahrnehmbarem Grünstich. Reverdin, der diese Substanz aus verdünntem Alkohol umlöste und sie als fast farblose, prismatische Nadeln beschreibt[13]), hatte wohl das Hydrat in Händen, das, vor der Schmelzpunktsbestimmung und der Analyse getrocknet, wasserfrei geworden war. Übrigens stimmten die von mir beobachteten Löslichkeitsverhältnisse mit den Angaben dieses Forschers überein; in kaltem Alkohol löst das 2-Nitro-phenacetin sich nur mäßig, reichlich in siedendem. Die heiße gesättigte alkoholische Lösung zeigte nach schnellem

[13]) Helv. chim. Acta **10**, 4 (1927).

Abkühlen öfters die Eigentümlichkeit, zu einer braunen, glasklaren Gallerte zu erstarren; Zerdrücken und Reiben derselben führte dann langsam die normale Krystallisation zum grünstichig gelben Krystallmehl herbei.

II → III. Zur Lösung von II (44,8 g) in Eisessig (300 ccm) wurde langsam unter stetem Schwenken eine solche von Natriumchlorat (11,7 g; das 1,65fache der Theorie) in Wasser (30 ccm) gegeben; eine geringfügige Abscheidung des Salzes wurde durch gelindes Erwärmen beseitigt. Diese Mischung wurde unter energischem Turbinieren in eisgekühlte rauchende Salzsäure (500 ccm) getröpfelt; Innentemperatur 15—18°. Die Reaktionsflüssigkeit wurde bald trübe und bildete schließlich einen dünnen Brei. Das Rühren wurde unter Wasserkühlung noch während 3 Stunden fortgesetzt, sodann wurde langsam Wasser (800 ccm) hineinturbiniert; Temperatur nicht über 20°. Nach einer weiteren Stunde wurde der Niederschlag scharf abgesaugt, zweimal mit verdünnter Essigsäure gewaschen, mit Wasser tunlichst entsäuert, und im Kalkvakuum getrocknet: reichlich 93% bräunlich gelbes Pulver vom Schmp. 176—180°, stets nach starkem Sintern und Dunkelfärbung, meistens unter geringer Gasentwicklung. Wurde das Rohprodukt in diesem Zustande bei Siedehitze aus Alkohol oder besser aus Eisessig krystallisiert, dann wurde nach der Entfernung der Lösung vom Feuer ein ziemlich lebhaftes und andauerndes Nachsieden beobachtet, verknüpft mit Nebelbildung und fortschreitender Dunkelfärbung der Lösung; schließlich bekamen die Krystalle eine braune Farbe und waren nur schwer zu reinigen. Die Ursache hiervon waren die am Stickstoff chlorierten Nebenprodukte, die man vorher beseitigen mußte.

Das Rohprodukt — 2 bis 3 Portionen vereinigt — wurde zu diesem Zweck in der Kälte mit Chloroform zum Brei angerührt und über Nacht sich selbst überlassen; sodann wurde das nicht gelöste von der braunen Lösung getrennt, mit Chloroform nachgewaschen und an der Luft getrocknet: 82% schwach bräunlich gelbes Pulver, das in mit Essigsäure versetzter Jodkalium-Stärkelösung erst allmählich schwache Bläuung hervorrief. Zweimal aus siedendem Eisessig umgelöst, das zweite Mal ohne jegliches Nachdunkeln der Flüssigkeit: 79% III, weiße, glitzernde Kryställchen vom konstanten Schmp. 184,5°.

0,2422 g Subst.: 23,1 ccm N (18,5°, 751 mm).

$C_{10}H_{11}O_4N_2Cl$ Ber. N 10,84 Gef. N 10,89.

Äthyl-[2-chlor-3-nitro-4-acetylamino-phenyl]-äther löst sich bei Siedehitze reichlich in Eisessig, mäßig in Alkohol, Aceton und Äthylacetat, wenig bis kaum in den andern gebräuchlichen Lösungsmitteln; kalt, in diesen allen wenig oder fast nicht. Aus langsam verdampfendem Aceton: lange, schimmernde, kaum wahrnehmbar grünstichig weiße Prismen.

Nebenprodukt. Aus der Chloroformlösung schieden sich allmählich bräunliche, harte Krystallkrusten ab: die oben erwähnte am Stickstoff chlorierte Verbindung; sie wurden fein zerdrückt, abgesaugt und mit wenig Chloroform gewaschen. Aufs neue in diesem Lösungsmittel gelöst und in der Kälte mit wenig Petroläther (Sdp. 30—40°) von einer geringen Menge III befreit, wurde die Substanz aus dem Filtrate durch Zusatz von reichlich Petroläther vollständig ausgefällt; der Niederschlag wurde aus siedendem Ligroin (Sdp. 100—105°) mit Kohle schnell umgelöst: Substanz A, gelblich weißes Krystallpulver, das unter Braunfärbung und Aufschäumen, je nach der Art des Erhitzens sich bei etwa 130° zersetzte unter Zurücklassung einer halbfesten Materie, die erst gegen 200° geschmolzen war. Die Jodkalium-Stärke wurde von einer Probe sofort intensiv gebläut.

Das erste, dunkelbraune Chloroformfiltrat wurde ebenfalls mit Benzin langsam vermischt, dreimal von anfangs gebildeten Schmieren abgegossen, sodann restlos ausgefällt. Auch dieses noch hellbräunlich gefärbte Krystallpulver wurde aus Ligroin mit Kohle schnell umkrystallisiert: Substanz B, gelblich weißes, das genannte Reagens sofort bläuendes Krystallpulver, das sich bei etwa 123° zersetzte und im übrigen sich wie Substanz A verhielt. Aus dessen Mutterlauge schieden sich später noch gleichartige, aber größere, sehr schöne, farblose, diamantglitzernde Kryställchen in geringer Menge ab. Trotz der Schmelzpunktsdifferenz bin ich einstweilen geneigt, die zwei Substanzen A und B als im wesentlichen identisch zu betrachten. Die eine wie die andere löste sich leicht in kaltem Chloroform, weniger in Aceton und in Benzol, mäßig in Eisessig und in Alkohol, kaum in Äther, Schwefelkohlenstoff und

Benzin; die meisten dieser Lösungen, ebenso wie die in Laugen, bräunten sich bald, beim Erwärmen fast sofort.

0,2697 g Subst. A: 0,3299 g CO_2, 0,0866 g H_2O. — 0,2332 g Subst. B: 0,2871 g CO_2, 0,0732 g H_2O. — 0,2319 g Subst. A: 15,5 ccm N (18°, 765 mm). — 0,2343 g Subst. B: 15,6 ccm N (16°, 760 mm). — 0,1948 g Subst. A: 0,2899 g AgCl. — 0,1988 g Subst. B: 0,2950 g AgCl.

Gef. A: C 33,36 H 3,59 N 7,79 Cl 36,82
„ B: „ 33,57 „ 3,51 „ 7,76 „ 36,71.

Eine befriedigende Formel der Substanz ließ sich bisher aus diesen Daten nicht ableiten; das eingehendere Studium möchte ich mir vorbehalten.

III → IV. Mäßig verdünnte Schwefelsäure entacetylierte III bei Wasserbadtemperatur[14]) nur langsam, und führte schon in beträchtlichem Maße Entäthylierung herbei. Vorzügliche Ergebnisse brachte die Verwendung alkoholischen Kalis; 129,5 g III wurden mit 38 g Kali in 450 ccm Alkohol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann in Wasser eingerührt: 99,5% oranges Pulver vom Schmp. 73,5—74°. Einmal aus Alkohol umgelöst: 89% IV, hellorange Kryställchen, konstant schmelzend bei 74°.

0,1895 g Subst.: 21,5 ccm N (18°, 758 mm).

$C_8H_9O_3N_2Cl$ Ber. N 12,94 Gef. N 13,07.

Äthyl-[2-chlor-3-nitro-4-amino-phenyl]-äther scheidet sich aus Alkohol als charakteristische (Bikonvexlinsen-Querschnitt), sehr scharfe Nädelchen aus, zum Teil sternförmig gruppiert; reichlich löslich in kaltem Äther und in siedendem Alkohol, mäßig in kaltem, kaum in Benzin.

IV → V. Die Entaminierung (32,5 g IV) erfolgte genau nach der gleichbezifferten Arbeitsweise von S. 36 der I. Mitteilung: 83% hellbraunes Rohphenetol vom Schmp. 50—50,5°, das sich durch Wasserdampf nur sehr langsam abblasen ließ. Wie früher S. 37 erläutert, wurde auch dieses Produkt zunächst mittels Alkohols und Salzsäure vorgereinigt, sodann aus Alkohol mit Kohle umgelöst: 67% V, fast weißes Krystallpulver, kurze Stäbchen mit kaum sichtbaren Grüngelbstich, konstant schmelzend bei *51°*.

[14]) I. Mitteilung, S. 36.

0,2368 g Subst.: 14,2 ccm N (17°, 764 mm).

$C_8H_8O_3NCl$ Ber. N 6,95 Gef. N 6,99.

Mischschmelzpunkt mit dem Äthyl-[2-chlor-3-nitro-phenyl]-äther von S. 24 der I. Mitteilung: *51°*; auch alle anderen Eigenschaften hatte es mit diesem gemein.

Äthyl-[5-chlor-3-nitro-phenyl]-äther. Es wurde 5-Chlor-3-nitro-phenol (10,4 g) — dargestellt aus 1,3,5-Trinitrobenzol[15]), Schmp. 148° — mittels reinsten Kaliumcarbonats in das Phenolat verwandelt, und dieses mit Hilfe von Kaliumäthylsulfat und Glycerin zu dem gesuchten Phenetol umgesetzt[16]): 83% kaum gefärbtes Rohprodukt vom Schmp. 46,5—47°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol: 70% so gut wie farblose Kryställchen, konstant schmelzend bei 47°:

0,2444 g Subst.: 14,9 ccm N (20°, 755 mm).

$C_8H_8O_3NCl$ Ber. N 6,95 Gef. N 6,97.

In der Kälte beträchtlich löslich in Äther und in Benzol, mäßig in Methanol, in Alkohol und in Benzin; bei Siedehitze in diesen allen reichlich löslich. Aus langsam verdampfender alkoholischer Lösung sehr schöne, lange, meistens zu Sternen verwachsene Prismen. Wie bereits früher erwähnt (S. 329), war sein Mischschmelzpunkt mit dem soeben beschriebenen Äthyläther: 26—35°.

V → IV. Diese Entäthylierung wurde mit 40,3 g V in jeder Hinsicht nach S. 32 der I. Mitteilung ausgeführt, und lieferte 77% unmittelbar ausgeschiedenes und 19% ausgeäthertes Rohphenol; Reinphenol, VI: 78%, hellgelblich weißes Pulver vom konstanten Schmp. *120,5°*.

0,2184 g Subst.: 15,1 ccm N (15°, 762 mm).

$C_6H_4O_3NCl$ Ber. N 8,07 Gef. N 8,12.

Mischschmelzpunkt mit dem synthetischen 2-Chlor-3-nitro-phenol von S. 28 der I. Mitteilung: *120,5°*. Auch in anderen Beziehungen zeigten sich die beiden Phenole völlig identisch.

---

[15]) Hodgson u. Wignall, Journ. chem. Soc. London **128**, 2077 (1926).

[16]) Vgl. I. Mitteilung, S. 23, 24; Ber. **56**, 217 (1923).

III → VII. Die Verarbeitung von größeren Mengen der Verbindung III nach S. 37 der I. Mitteilung schlug fehl infolge der Zersetzlichkeit von VII gegenüber konz. Schwefelsäure. Die Erwärmung von nicht mehr als 6,5 g III auf einmal mit dem sechsfachen Gewicht der Säure während höchstens 35 Min. auf dem Wasserbade ergab noch brauchbare Resultate, doch begannen sich schon Nebel zu bilden. Die vereinigten Produkte von mehreren Portionen wurden in Eis eingerührt: sehr dunkle Lösung, die bald zu einem Brei von graubraunen, glitzernden Schüppchen erstarrte, wahrscheinlich der Schwefelsäureverbindung des neuen Aminophenols. Der Brei wurde mit Wasser verdünnt und mittels Natriumacetatlösung unter lebhaftem Rühren kongo-neutralisiert. Der nunmehr violette Niederschlag wurde abgesaugt und natriumsulfatfrei gewaschen: 84,5% grauviolettes Pulver, das bei etwa 142° unter Aufschäumen sich zersetzte. Es wurde aus trocknem Benzol mit frisch getrockneter Kohle schleunigst umgelöst: 50% VII, bronzefarbiges Krystallpulver, das unter lebhaftem Schäumen konstant bei 165,5° schmolz.

0,1918 g Subst.: 25,0 ccm N (18°, 752 mm).

$C_6H_5O_3N_2Cl$ Ber. N 14,86 Gef. N 14,93.[17])

2-Chlor-3-nitro-4-amino-phenol bildet nach schnellem Krystallisieren aus heißer benzolischer Lösung entweder mikroskopische, zerbröckelte, dunkelbraune Plättchen, oder gleichfalls mikroskopische, blutrote Körnchen; beide Formen zeigten ein und denselben Schmelzpunkt. Durch langsames Verdampfen der Lösung in Benzol: mikroskopische Kügelchen, undurchsichtig schwarz, nur mit einigen kurzen, braunschimmernden, peripheren Krystallstacheln besetzt. Das Phenol löst sich in verdünnten Säuren so gut wie nicht, in Carbonat- und in Alkalilösungen leicht mit weinroter Farbe. In der Kälte ist es in Alkohol, Äther und Benzol mäßig löslich, in Benzin und Wasser kaum; bei Siedehitze in diesen allen reichlicher, mit Ausnahme von Benzin. Von kochendem Wasser wird es unter Teerbildung ziemlich schnell zerstört, ebenso, wie schon nebenher bemerkt, von warmer Schwefelsäure.

[17]) I. Mitteilung, S. 38 Druckfehler: Gef. N 15,88, lies 14,88.

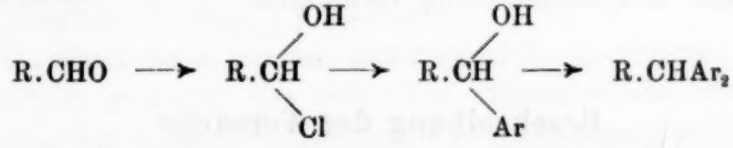
Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin

Umsetzung aliphatischer Aldehyde nach Friedel-Crafts

Von **K. Bodendorf**

(Eingegangen am 9. Februar 1931)

Bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf eine Mischung von aliphatischen Aldehyden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen erhält man nach A. Baeyer[1]) 1,1-diarylierte Paraffine. Der Verlauf der Reaktion ist mehrfach untersucht worden[2]), während die Angaben über die gleiche Kondensation mit Hilfe von Aluminiumchlorid nach Friedel-Crafts sehr spärlich sind; es war zu erwarten, daß diese Reaktion nach dem Schema



glatt verlaufen würde, wenn man die Bedingungen so wählt, daß eine weitergehende Aldehyd-Salzsäurekondensation vermieden wird. Daß Verbindungen vom Typus R.CHOH.Ar, die nach jener Formulierung als Zwischenprodukte zu erwarten sind, leicht im angegebenen Sinne weiter reagieren, ist bereits von Huston und Sager[3]) nachgewiesen worden. Aldehyde, die gegen die Einwirkung von Chlorwasserstoff verhältnismäßig beständig sind, wie Formaldehyd[4]) und Benzaldehyd[5]), sind bereits nach Friedel-Crafts umgesetzt worden.

---

[1]) Ber. **5**, 1094 (1872); **6**, 220 (1873); **7**, 1190 (1874).

[2]) J. Weiler, Ber. **7**, 1181 (1874); J. Grabowski, Ber. **7**, 1607 (1874); O. Fischer, Ber. **7**, 1191 (1874); dies. Journ. [2] **79**, 555 (1909); O. Fischer u. L. Castner, dies. Journ. [2] **82**, 280 (1910).

[3]) Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1955 (1926).

[4]) Frankforter u. Kokatnur, Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 1529 (1914); Huston u. Erving, ebenda **37**, 2394 (1915).

[5]) Schaarschmidt, Homann u. Szenzö, Ber. **58**, 1914 (1925).

In ähnlicher Weise erhält man bei etwas abgeänderten Reaktionsbedingungen auch mit säureempfindlichen Aldehyden (Acet-, Propion-, Butyr- und Isoburyraldehyd) gute Ergebnisse.

Die normale Kondensation wird von Nebenreaktionen begleitet, die zu hochsiedenden, harzigen Produkten führen; unter diesen ließ sich nur bei der Umsetzung von Acetaldehyd mit Benzol ein definiertes Produkt, und zwar 9,10-Dimethyl-9,10-dihydro-anthracen, isolieren, dessen Entstehung aus asymm. Diphenyl-äthan mit Aluminiumchlorid von Radziewanowski[1]) und Cook und Chambers[2]) beschrieben ist. Die Reaktion führt offenbar zu einem Gleichgewicht zwischen den normalen Kohlenwasserstoffen und den hochsiedenden Anteilen, da sich beide durch Kochen mit Aluminiumchlorid in Benzol ineinander überführen lassen. Verwendet man den aromatischen Kohlenwasserstoff in 4—5 fachem Überschuß, so erhält man bei Reaktionstemperaturen um 0° etwa 50 prozent. Ausbeuten an 1,1-diarylierten Paraffinen; die aliphatischen Aldehyde lassen sich bei dieser Arbeitsweise also gut an Stelle der schwerer zugänglichen Alkyliden-haloide verwenden.

Beschreibung der Versuche

Diese Umsetzung wurde stets in der folgenden Weise ausgeführt: 1,2 Mol wasserfreies Aluminiumchlorid wird fein gepulvert in 300 ccm Benzol suspendiert und bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt; man läßt dann unter guter Kühlung und kräftigem Rühren eine Lösung von 1 Mol Aldehyd in 100 ccm Benzol langsam zutropfen (Dauer etwa 2 Stunden), entfernt das Kühlbad und rührt noch 1—2 Stunden weiter. Dann wird sofort mit Eis zersetzt, die Benzolschicht mit Wasser gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet. Der von Benzol befreite Rückstand wird fraktioniert.

1,1-Diphenyl-äthan

Der benzolfreie Rückstand (156 g) gab a) 8 g Äthylbenzol, b) 88 g 1,1-Diphenyl-äthan ($Sdp._{15}$ 143°), c) 33 g gelbes Öl

---

[1]) Ber. 27, 3228 (1894).

[2]) Journ. Amer. chem. Soc. 43, 334 (1921).

(Sdp.$_{15}$ 160—230°), aus welchem durch Anreiben mit Petroläther d) 4,5 g 9,10-Dimethyl-9,10-dihydro-anthracen erhalten wurden. Rückstand Harz.

10 g 1,1-Diphenyl-äthan wurden mit 20 g $AlCl_3$ in 100 ccm Benzol eine Stunde gekocht und wie oben aufgearbeitet; 1,5 g Äthylbenzol, 4 g 9,10-Dimethyl-9,10-dihydro-anthracen.

10 g der von d) befreiten Fraktion c gaben nach einstündigem Kochen mit 20 g $AlCl_3$ in 100 ccm Benzol 2 g Äthylbenzol, 1 g 1,1-Diphenyl-äthan und 4 g 9,10-Dimethyl-9,10-dihydro-anthracen.

1,1-Diphenyl-propan

Der benzolfreie Rückstand (154 g) gab a) 16 g n-Propylbenzol, b) 91 g 1,1-Diphenyl-propan (Sdp.$_{18}$ 149—151°) und c) 36 g hochsiedende Produkte; Rückstand Harz.

1,1-Diphenyl-butan

Der benzolfreie Rückstand (173 g) gab a) 29 g n-Butylbenzol, b) 82 g 1,1-Diphenyl-butan (Sdp.$_{20}$ 161—163°) und c) 33 g gelbes Öl (Sdp.$_{18}$ 175—240°).

20 g Fraktion c wurden mit 20 g $AlCl_3$ in 100 ccm Benzol eine Stunde gekocht; der wie oben aufgearbeitete Rückstand (20 g) gab 3 g n-Butyl-benzol und 6 g 1,1-Diphenyl-butan.

asymm. Dimethyl-diphenyl-äthan

Der benzolfreie Rückstand (162 g) gab a) 21 g Isobutylbenzol, b) 102 g asym. Dimethyl-diphenyl-äthan (Sdp.$_{17}$ 153–154°) und c) 29 g gelbes Öl (Sdp.$_{17}$ 170—240°).

20 g Fraktion c wurden mit 20 g $AlCl_3$ in 100 ccm Benzol eine Stunde gekocht; der wie vorher aufgearbeitete Rückstand (19 g) gab 7 g Isobutyl-benzol und 5 g asymm. Dimethyl-diphenyl-äthan.

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin

Darstellung von hochwirksamem Aluminiumchlorid

Von **K. Bodendorf**

(Eingegangen am 9. Februar 1931)

Die Ausbeute bei Friedel-Craftsschen Reaktionen ist vielfach von der Güte des verwendeten Katalysators abhängig, so daß es sich häufig als notwendig erweist, Aluminiumchlorid frisch zu sublimieren. Diese unbeliebte Operation läßt sich dadurch vermeiden, daß man das Aluminiumchlorid aus Aluminiumpulver und Chlorwasserstoff direkt im organischen Medium darstellt; man erhält das Aluminiumchlorid dabei in fein verteilter Form, ohne daß es überhaupt mit der Luft in Berührung kommt. Da Aluminium unter Benzol mit Chlorwasserstoff nur sehr träge reagiert, setzt man zur Aktivierung geringe Mengen Quecksilberchlorid und Jod hinzu: in 100 ccm Benzol werden 5 g Aluminiumpulver, 1 g $HgCl_2$ und 0,5 g Jod eingetragen; man erwärmt bis nahe zum Sieden und leitet unter Rühren trockenen Chlorwasserstoff ein; sobald unter Jodentfärbung die Wasserstoffentwicklung einsetzt, kann das Heizbad entfernt werden, da die Umsetzung durch die Reaktionswärme in Gang gehalten wird. Das Aluminium wird nicht vollständig verbraucht, da das entstehende Aluminiumchlorid als Schutzschicht wirkt. Sobald die Wasserstoffentwicklung aufhört, ersetzt man das Einleitungsrohr durch einen Tropftrichter und kann in üblicher Weise weiter umsetzen.

Es ergab sich die auffällige Erscheinung, daß aktiviertes Aluminium nur in solchen Lösungsmitteln mit Chlorwasserstoff zu reagieren vermag, die selbst der Friedel-Craftsschen Reaktion zugänglich sind. In Petroläther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol findet nicht die geringste Einwirkung statt; in Chlorbenzol ist eine Einwirkung erst nach mehreren Stunden gerade noch zu bemerken, während die Umsetzung in Benzol, Toluol und Xylol in dieser Reihenfolge ansteigend energisch erfolgt.

Es herrschen hier offenbar Zusammenhänge zwischen dieser Umsetzung einerseits und der Aktivierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Aluminiumchlorid bei der Friedel-Craftsschen Reaktion andererseits, wenn auch über die Art der wechselseitigen Beeinflussung nichts ausgesagt werden kann.